

## Resumen

En este proyecto se ha estudiado nanocompuestos de un copolímero de etileno alcohol vínilico con un contenido de etileno de 44 % en moles y una arcilla comercial, Cloisite. Estos nanocompuestos tienen un gran interés en la industria por sus buenas propiedades de barrera a los gases. Mediante extrusión doble husillo se han preparado tres mezclas con diferentes porcentajes bajos de arcilla. Para tener referencias y poder evaluar el efecto del proceso se ha usado también dos tipos de EVOH puro, granza directamente del saco y granza pasada por la extrusora doble husillo. De todos los materiales se han preparado films mediante extrusión calandra.

Para evaluar la influencia del contenido de la arcilla y del procesado se han realizado estudios tanto del comportamiento físico-químico como el comportamiento mecánico y a la fractura. La influencia de la incorporación de la arcilla en las propiedades termomecánicas se ha determinado mediante análisis de calimetría diferencial de barrido y análisis térmico mecánico dinámico. Para evaluar el comportamiento mecánico se ha realizado ensayo de tracción y el comportamiento a fractura se ha analizado mediante el método de trabajo esencial de fractura junto con un estudio fractográfico.

Se ha observado que la incorporación de tan pocas cantidades de arcilla afecta muy poco el grado de cristalinidad del polímero pero que se puede notar variaciones en las propiedades mecánicas y a fractura.

También se ha determinado que el hecho de procesar el material varias veces implica una degradación del material y que por lo tanto es importante controlar los parámetros del procesado del material.





# INDICE

<b>RESUMEN</b>	<b>1</b>
<b>INDICE</b>	<b>3</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>5</b>
1.1. PLANTEAMIENTO E INTERES	5
1.2. OBJETIVOS	9
<b>2. MATERIAL</b>	<b>10</b>
2.1. COPOLIMERO ETILENO ALCOHOL VINILICO (EVOH)	10
2.1.1. Variación de las propiedades con la composición	11
2.1.2. Relación entre las propiedades y humedad	13
2.1.3. Material estudiado en el proyecto	14
2.2. LA ARCILLA	15
2.2.1. La montmorillonita	16
2.2.2. Arcilla utilizada en este proyecto: CLOISITE	17
2.3. NANOCOMPUESTOS	18
2.3.1. Estructura de los nanocompuestos	18
2.3.2. Preparación de los nanocompuestos	19
<b>3. METODOS EXPERIMENTALES</b>	<b>22</b>
3.1. PREPARACION DE LOS MATERIALES	22
3.1.1. Preparación de las mezclas	22
3.1.2. Determinación del porcentaje real– calcinación directa	27
3.1.3. Preparación de los films	28
3.2. CARACTERIZACION FISICO-QUIMICA:	31
3.2.1. Determinación del Índice de Fluidez	31
3.2.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	32
3.2.3. Análisis térmico dinámico mecánico (DMTA)	35
3.3. CARACTERIZACION MECANICA Y A FRACTURA	39
3.3.1. TRACCION	39
3.3.2. TRABAJO ESENCIAL DE FRACTURA (EWF)	43
3.3.3. Estudio fractográfico: Microscopia Electrónica de Barrido	48



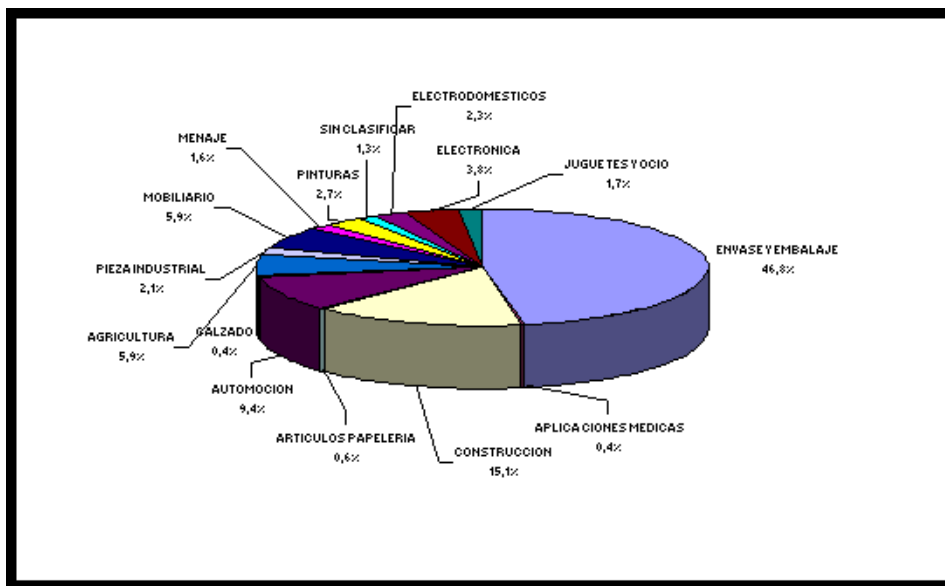
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSION</b>	<b>53</b>
4.1. CARACTERIZACION FISICO-QUIMICA .....	53
4.1.1. Análisis de la fluidez .....	53
4.1.2. Propiedades térmicas y cristalográficas .....	54
4.2. PROPIEDADES MECANICAS Y A FRACTURA .....	60
4.2.1. Tracción .....	60
4.2.2. Caracterización a la fractura .....	62
4.2.3. Estudio fractografico .....	69
<b>5. CONCLUSIONES</b>	<b>73</b>
<b>6. ESTUDIO AMBIENTAL</b>	<b>74</b>
<b>AGRADECIMIENTOS</b>	<b>77</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>78</b>



# 1. Introducción

## 1.1. PLANTEAMIENTO E INTERES

En la vida cotidiana encontramos materiales plásticos por todas partes. Como vemos en la figura 1. El sector de embalaje y envases corresponde a la mayoría del consumo tanto mundial como en nuestra parte del mundo. [1]



*Figura 1. Representación del consumo de plásticos en España 2005*

La grande variación de propiedades de los plásticos como la reciclabilidad, la buena procesabilidad, el bajo consumo de energía en la producción y el precio bajo, la ligereza y la transparencia hace que los plásticos juegan un papel importante en la industria de envases y embalajes. [2]

Una de las propiedades más importantes para por ejemplo envases de comida, bebida y medicamento es la impermeabilidad a los gases. En la tabla abajo vemos la permeabilidad de algunos de los plásticos a menudo usados en envases.



Plastics	O <sub>2</sub> permeability <sup>a</sup>	CO <sub>2</sub> permeability <sup>a</sup>	WVTR <sup>b</sup>
PE			
Low density	300–600	1200–3000	1–2
High density	100–250	350–600	0.3–0.6
PP			
Unoriented	150–250	500–800	0.6–0.7
Oriented	100–160	300–540	0.2–0.5
PS	250–350	900–1050	7–10
PET	3–6	15–25	1–2
PVC			
Unplasticized	5–15	20–50	2–5
Plasticized <sup>c</sup>	50–1500	200–8000	15–40
PVDC	0.1–2	0.2–0.5	0.02–0.6
EVOH			
0% RH	0.007–0.1	0.01–0.5	—
100% RH	0.2–3	4–10	—
Ionomer	300–450	—	1.5–2
Nylon 6	2–3	10–12	10–20
PC	180–300	—	10–15

<sup>a</sup>Unit in (cm<sup>3</sup> mil)/(100 in<sup>2</sup>/day atm) at 25°C.

<sup>b</sup>Unit in (g mil)/(100 in<sup>2</sup>/day) at 38°C, 90% RH.

<sup>c</sup>Values depend greatly on plasticizer content.

*Figura 2. La permeabilidad de algunos plásticos a menudo usados en la industria de envases [3]*

Constatamos que el EVOH es uno de los materiales plásticos mas impermeables al oxígeno y por eso tiene un grande interés en la industria de envases y embalajes. Se usa para sustituir metales y vidrio en envases de comida y medicamentos muy sensibles a la oxidación, por los cuales que los envases tienen que dejar pasar muy poco o nada de aire a través de sus paredes. Un grande problema con el EVOH es que es un material muy hidrofílico debido a los grupos alcohólicos en la estructura y la adsorción de humedad del aire aumenta notablemente la permeabilidad. Por lo tanto se tiene que controlar el ambiente donde se usa el EVOH. Hay diferentes técnicas para evitar el problema de la degradación. Una técnica muy usada hoy es de encapsular el EVOH dentro de un material muy poco sensible a la humedad como por ejemplo poliolefinas. Se crean paredes multicapas con una capa de poliolefina a cada lado de una capa central del EVOH. Entre la poliolefina y el EVOH se pone una resina adhesiva para asegurar la adhesión. Las multicapas se hacen normalmente media coextrusión o colaminación. [4][5]

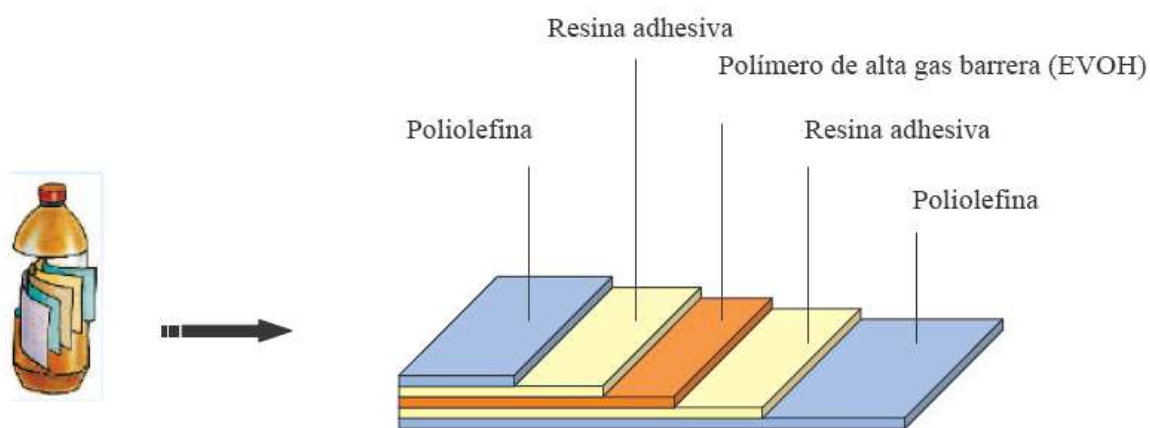


En la tabla 1. vemos algunos de las aplicaciones de los multicapas de EVOH.

*Tabla 1. Ejemplos de aplicaciones del EVOH [5]*

Método de procesado	Ejemplo de aplicación	Estructura
coextrusión plana	carne, queso	PET/EVOH/EVA
coextrusión soplado	ternera	LLDPE/EVOH/LLDPE
laminación	condimentos	OPP/EVOH/LDPE
coextrusión recubrimiento	envases asépticos	LDPE/cartón/EVOH/Ionomer
termoformado	yogur	PP/EVOH/PP
coextrusión soplado en molde	ketchup	PET/EVOH/PET

Las aplicaciones más típicas de EVOH son envases de carne y de alimentos conteniendo tomate como por ejemplo ketchup, o zumo de tomate. Se usa también para guardar quimicales y solventes. En la figura siguiente vemos una botella con paredes de tipo multicapa.



*Figura 3. Descripción de la composición de las paredes de una botella con una capa media de EVOH.[6]*

El mayor inconveniente de multicapas es el coste del material y por eso se concentra ahora mucha investigación en el campo de nanocompuestos de EVOH con diferentes tipos de arcillas. La arcilla impide el transporte de gases a través de la capa del EVOH y el objetivo final es de poder disminuir el espesor de las capas y por lo tanto el precio del producto final. [5]



Otra manera de disminuir la sensibilidad a la humedad del EVOH es de aumentar la fracción de etileno y por lo tanto disminuir la fracción alcohol vinílico y el número de grupos hidrofílicos. [7] Pero en aumentando la fracción de etileno también aumenta la permeabilidad, por lo tanto que usando este método hay que encontrar un equilibrio entre las dos propiedades.

En España se esta realizando ahora mismo un estudio profundo de los nanocompuestos del EVOH. El CCP (Centre Català del Plàstic, Terrassa) con la Universidad Jaume I de Castellón y la IATA de CISC (Valencia) forman parte del proyecto que es financiado por el Ministerio de Ciencia y Tecnología español. El objetivo principal del proyecto es de desarrollar materiales para envases que tienen altas barreras contra los gases y que se preparan con procesos convencionales y rentables.

Mucho de la investigación de este proyecto se esta realizando en El CENTRE CATALÀ DEL PLÀSTIC (CCP, Terrassa). El CCP es un centro de investigación especializado en materiales poliméricos con máquinas avanzadas en el campo del procesado, así como buenas posibilidades de hacer la caracterización termomecánica de polímeros. La parte del estudio que se realiza en el CCP se centraliza en el comportamiento del material y los cambios inducidos por la incorporación de la arcilla.

Anteriormente se han realizado proyectos de fin de carrera con nanocompuestos de EVOH dentro de este proyecto. En un proyecto final de carrera desarrollado por M. Ponçot se estudiaba los problemas de degradación del polímero durante el procesamiento de mezcla y de conformación de las películas [8], y en otro proyecto final de carrera realizado por en H. Boitel, se estudiaron nanocompuestos del copolímero EVOH-32 con dos arcillas montmorillonitas comerciales: la DELLITE 67G y la CLOISITE 30B. Los objetivos de este proyecto fueron de determinar las condiciones de procesamiento y de caracterizar los materiales obtenidos. [6]





## 1.2. OBJETIVOS

En este proyecto de fin de carrera que se realiza en el CCP, y forma parte del estudio mencionado anteriormente, el objetivo es de preparar y caracterizar nanocompuestos de EVOH con un contenido de etileno de 44 % en moles, y determinar la influencia de la arcilla añadido en las propiedades del EVOH. Para mejor entender el objetivo global del proyecto, lo dividimos en partes:

1. Preparación de masterbatch de nanocompuesto en base de EVOH-44 mediante **extrusión doble husillo** y dilución a 3 composiciones diferentes.
2. Preparación de films de cada una de las composiciones preparadas anteriormente mediante **extrusión calandra**.
3. Caracterización físico-químico de los films:
  - A) Análisis, mediante **calcinación directa**, del porcentaje real de arcilla en el compuesto obtenido.
  - B) Análisis de la influencia de la arcilla sobre la fluidez en el estado fundido analizando el **Índice de Fluidez (MFI)**.
  - C) Estudio, mediante **Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)**, de las variaciones de cristalinidad y los cambios de propiedades térmicas introducidos con la adición de arcilla.
  - D) Para completar los resultados de DCS se realiza también un **análisis térmico dinámico mecánico (DMTA)**.
4. Caracterización del comportamiento mecánica y a la fractura:
  - A) Estudio de la evolución de las propiedades mecánicas del material mediante **ensayos de tracción**.
  - B) Determinación de los parámetros de fractura se mediante la técnica **EWB (trabajo esencial de fractura)**.
  - C) Estudio de la morfología de las superficies de fractura utilizando **microscópica electrónica de barrido (SEM)**.



## 2. Material

### 2.1. COPOLIMERO ETILENO ALCOHOL VINILICO (EVOH)

Para muchas aplicaciones en la industria de plásticos se necesita materiales con baja permeabilidad a los gases. El polímero con la permeabilidad a los gases mas baja de todos es el polivinilo alcohol (PVOH). [4] Su grande impermeabilidad se debe a su gran numero de grupos hidroxilos que provocan fuertes interacciones inter- y intramoleculares y por lo tanto reducen la fracción de volumen libre entre las cadenas poliméricas, impidiendo el pasaje a los gases y a todas las sustancias a bajo peso molecular. [5] Desgraciadamente este polímero tiene dos grandes desventajas que limitan sus aplicaciones. Primero, debido a su grande número de grupos hidroxilos el PVOH es soluble en agua y por lo tanto no se puede usar en ambientes húmedos. Además este material no se puede procesar en estado fundido debido al hecho que la temperatura de descomposición de la estructura es mucho mas baja que la temperatura de fusión. Por esto este polímero solo se usa raramente en la industria de envases.

Para mejorar la procesabilidad y aumentar la estabilidad del PVOH sin perder buenas propiedades como la impermeabilidad a la mayoría de los gases y la transparencia se hace copolímeros con etileno. En la figura abajo vemos la composición química del EVOH.

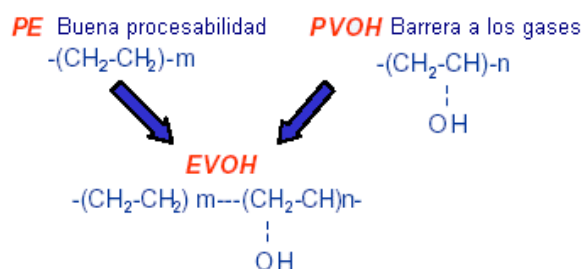


Figura 4. La composición química del EVOH [10]

El copolímero Etileno alcohol vinílico (EVOH) se obtiene en dos pasos. Primero se hace copolímeros de etileno y acetate vinílico y después el grupo acetoxil esta convertido en un alcohol secundario. Una vez que se termina la polimerización, los monómeros de etileno



aparecen como defectos puntuales dentro de la red cristalina del PVOH, generando pequeñas modificaciones en las dimensiones de la misma.

### 2.1.1. Variación de las propiedades con la composición

Igual que el PVOH, el EVOH será semicristalino y su comportamiento va a depender mucho del contenido de etileno. A bajo contenido de etileno el copolímero va a comportarse como PVOH y a muy alta cantidades de etileno se acerca el comportamiento de PE.[4] En la tabla siguiente vemos la dependencia de la permeabilidad en el contenido de etileno en el copolímero. Constatamos que lo mas etileno que añadimos, peor será el efecto barrera del copolímero. En las aplicaciones industriales se suele usar porcentajes molares de etileno entre 27% y 48%.

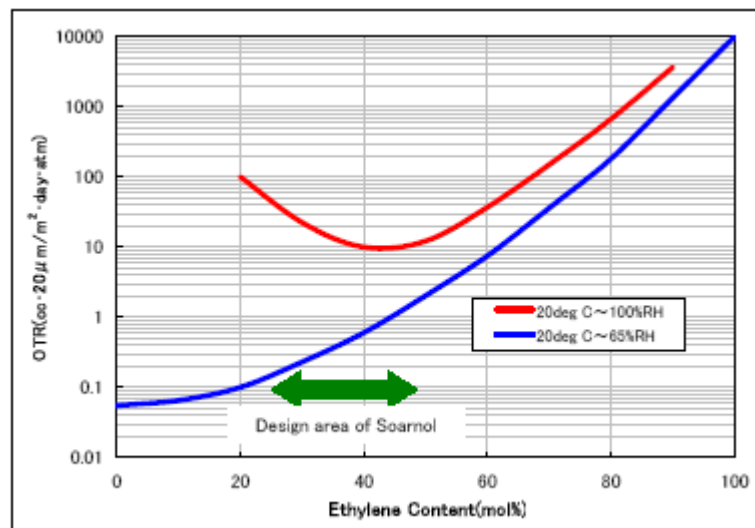


Figura 5. Representación de la variación de la permeabilidad en función del contenido de etileno en el copolímero EVOH. [7]

La permeabilidad no es la única propiedad que es importante. En la tabla siguiente vemos como se cambian algunas propiedades, incluso la permeabilidad, en función del contenido de etileno.



Tabla 2. Propiedades del EVOH en función del contenido del etileno [7]

Propiedad	Unidad	Contenido de etileno (% moles)			
		29	32	38	44
Densidad	g/cm <sup>3</sup>	1,21	1,19	1,17	1,14
Temperatura de fusión <sup>1</sup>	°C	188	183	173	164
Temperatura de cristalización <sup>1</sup>	°C	163	160	152	144
Temperatura de transición vítrea <sup>1</sup>	°C	62	61	58	55
MFI <sup>2</sup>	g/10 min	3,2	3,2	3,2	3,5
Permeabilidad a los gases <sup>3</sup>	<sup>4</sup>				
N <sub>2</sub>		0,018	0,024	0,041	0,1
O <sub>2</sub>		0,23	0,3	0,53	1,2
CO <sub>2</sub>		0,49	0,62	1,3	4,4
Resistencia a la tracción	Mpa	96	89	75	62
Elongación a la ruptura	%	75-150	100-200	>180	>280
Modulo de Young (tracción)	MPa	3900	3700	3100	2700

<sup>1</sup> medido con DSC    <sup>2</sup> 20°C/2,16kg    <sup>3</sup> 20°C/65%RH    <sup>4</sup>Cc 20µm/m<sup>2</sup>dia atm

Se puede observar que la temperatura de fusión de los copolímeros de EVOH es intermedia entre la del PVOH (T<sub>m</sub>=230°C) y la del LLDPE (T<sub>m</sub>=100°C) [11] Más el contenido de alcohol es bajo, más la temperatura de fusión se aproxima a la del etileno y vice versa. Lo mismo pasa por la temperatura de transición vítrea pero de manera mucho más limitada. Notamos también que las propiedades mecánicas, como el modulo de Young y la tensión a cedencia máxima disminuyen con el aumento de etileno mientras que la elongación a la rotura aumenta. [12] .



### 2.1.2. Relación entre las propiedades y humedad

Otro factor muy importante a considerar en el uso de EVOH es la sensibilidad a la humedad. Los grupos hidroxilos hacen los copolímeros muy sensibles al agua y sus propiedades, barreras como mecánicas, están muy afectadas por la presencia de humedad. No es totalmente claro que pasa dentro del material en la presencia de humedad pero una teoría dice que cuando el EVOH absorbe moléculas de agua de la humedad ambiental estos mismos forman enlaces hidrógenos con los grupos hidroxilos presentes en el copolímero y se reduce el número de enlaces entre las cadenas de polímero. Con menos enlaces entre las cadenas estas mismas se pueden mover más fácilmente, el volumen libre aumenta y por lo tanto se facilita el pasaje de las moléculas de gas. El efecto plastificante del agua entonces reduce las propiedades barrera y la integridad mecánica, por eso la humedad es un factor importante a controlar para las aplicaciones. [13]

En la figura 6 vemos que un aumento de la humedad relativa también implica un aumento de la permeabilidad al oxígeno para todos los copolímeros del EVOH. Notamos también que menos hay etileno, mejor son las propiedades barrera en un ambiente seco.

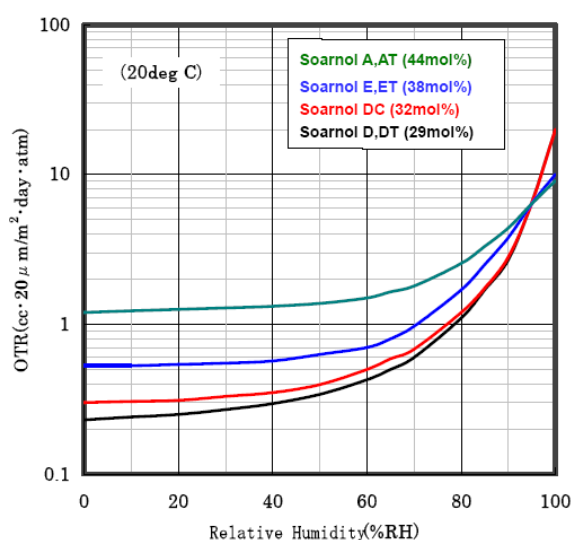


Figura 6. Representación de la permeabilidad en función de la humedad relativa para porcentajes diferentes de etileno en el copolímero EVOH [7]

La presencia de agua afecta también la temperatura de transición vítrea. Como podemos ver en la tabla siguiente la  $T_g$  disminuye con el aumento de humedad relativa.



Sample	Tg (deg C)					
	0%	45%	65%	72%	88%	100%
Soarnol 32mol%	60	38	37	16	-	3
Soarnol 38mol%	58	40	37	38	18	6
Soarnol 44mol%	55	38	36	37	-	8

*Figura 7. Representación de la temperatura de transición vítrea en función de la humedad relativa para 3 copolímeros de EVOH diferentes[7]*

El porcentaje de humedad no puede afectar la temperatura de fusión por que el agua inicialmente presente se elimina antes del principio de la fusión. Parece también que la humedad no influya sobre el grado de cristalinidad. [9] Como hemos explicado mas arriba el agua funciona como plastificante y por lo tanto afecta las propiedades mecánicas, bajando el modulo tracción y la tensión a cedencia.

Para concluir constatamos que la ventaja mas grande del uso de EVOH en los envases es sus propiedades de barrera a los gases y a los aromas que vienen dado por el PVOH. El EVOH tiene también una buena resistencia química a los componentes orgánicos como aceites y buenas propiedades ópticas. Esto junto con las propiedades derivados del polietileno como la buena procesabilidad y la mejor resistencia al agua hace que el EVOH es muy empleado en la industria de envases. Hay dos variables importantes para optimizar las propiedades del envaso deseado, la selección del grado de EVOH y la control de la humedad.

### **2.1.3. Material estudiado en el proyecto**

El EVOH usado en el proyecto es el Soarnol AT4403 (B) de Nipon Goshei con un contenido de 44 % en moles de etileno. En la tabla siguiente se encuentran las propiedades más importantes:



Tabla 3. Algunas propiedades características del EVOH-44.[7]

Propiedad	Unidad	EVOH-44
Contenido de Etileno	% en moles	44
Temperatura de fusión <sup>1</sup>	°C	164
Temperatura de cristalización <sup>1</sup>	°C	144
MFI <sup>2</sup>	g/10 min	3,5
Permeabilidad a O <sub>2</sub> <sup>3</sup>	cc 20µm/m <sup>2</sup> dia atm	1,5
WVTR <sup>4</sup>	g 30µm/m <sup>2</sup> 24 horas	12-25

<sup>1</sup> medido con DSC; <sup>2</sup> 20°C/2,16kg; <sup>3</sup> 20°C/65%RH <sup>4</sup> 40°C/90%RH

## 2.2. LA ARCILLA

Las arcillas son materiales de la familia filosilicatos aluminios con un tamaño de partículas muy pequeño. Se pueden clasificar entre ellos en cuatro grupos; *Kaolinite*, *Smectite*, *Illite* y *Chlorite*. Las arcillas mas empleadas para la preparación de nanocompuestos son las de la familia *Smectite*. La estructura cristalina consiste en laminas bidimensionales de estructura tetraeda de sílice que están unidas por una estructura central octaedra. La estructura central octaedra suele ser de complejos pequeños de aluminio o magnesio. Todo esto conjunto llamamos una placa. El espesor de cada placa es muy fino, alrededor un nanómetro y las otras dimensiones pueden variar entre unos 50 nanómetros hasta varias micras. Las placas se ordenan en “pilas” con iones pequeñas (N<sup>+</sup>,K<sup>+</sup>) en los espacios entre las placas. [14][15]



### 2.2.1. La montmorillonita

Abajo vemos la estructura cristalina de la arcilla montmorillonita, de la familia *smectite*.

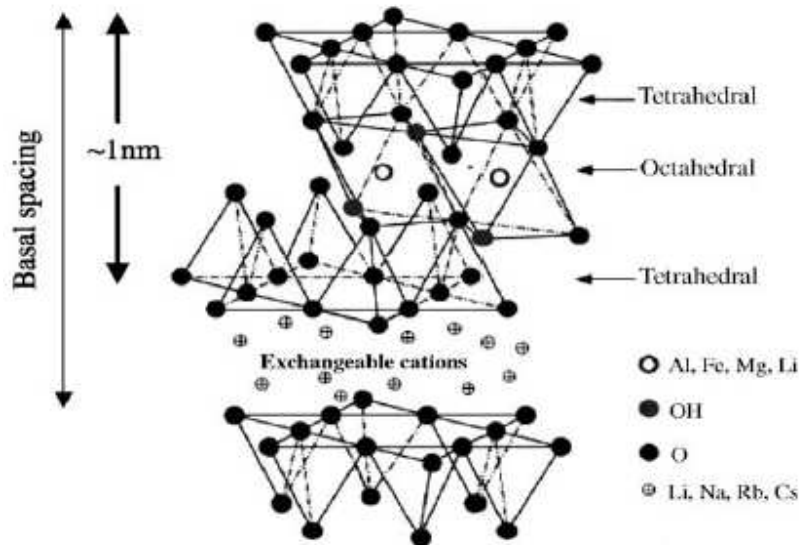


Figura 8. La estructura cristalina de montmorillonita [15]

Su fórmula química es  $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}OH_4$  y es una de las arcillas más empleadas para la preparación de nanocomposites. Es una arcilla muy hidrófila que muestra un cambio notable de sus dimensiones al adsorbiendo agua. Montmorillonita forma la parte más grande de *betonite*, un mineral que se puede encontrar en depósitos de ceniza volcánica. De la *betonite* se extrae la mayoría de la Montmorillonita usada en la industria.

Debido a la "hidrofilidad" es muy difícil de mezclar montmorillonita natural con polímeros. Se suele hacer un intercambio de iones en las superficies entre las placas para aumentar la miscibilidad. Se añaden agentes de acoplamiento que son moléculas bifuncionales con una función hidrófila y otra organófila. Estos agentes aumentan el espacio entre las placas y ayudan a la intercalación y la exfoliación de la arcilla.

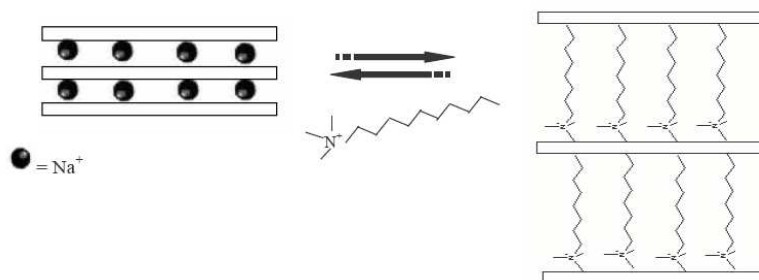


Figura 9. Descripción del intercambio de moléculas entre las placas de arcilla [6]





### 2.2.2. Arcilla utilizada en este proyecto: CLOISITE

En este proyecto se ha usado el Cloisite® 30B de *Southern Clay Products*. Es una arcilla de tipo montmorillonita natural que está modificada con una sal de amonio cuaternario. Abajo se vea la estructura de la sal usada. [16]

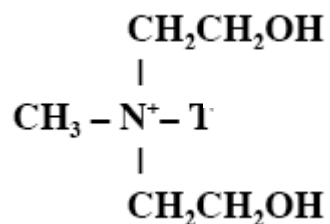


Figura 10. El agente de acoplamiento usado en Cloisite 30 B.

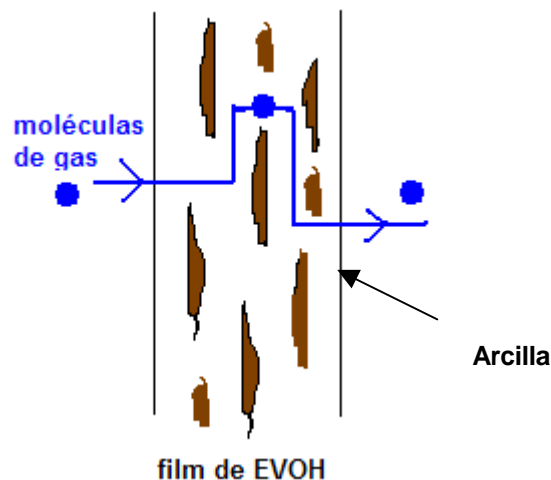
Esta arcilla se fue usada en otro proyecto de fin de carrera en CCP y se comprobó que tiene buenas interacciones con el EVOH gracias a sus grupos hidroxilos que pueden formar enlaces hidrogenas con los grupos hidroxilos del EVOH. [6]



## 2.3. NANOCOMPUESTOS

### 2.3.1. Estructura de los nanocompuestos

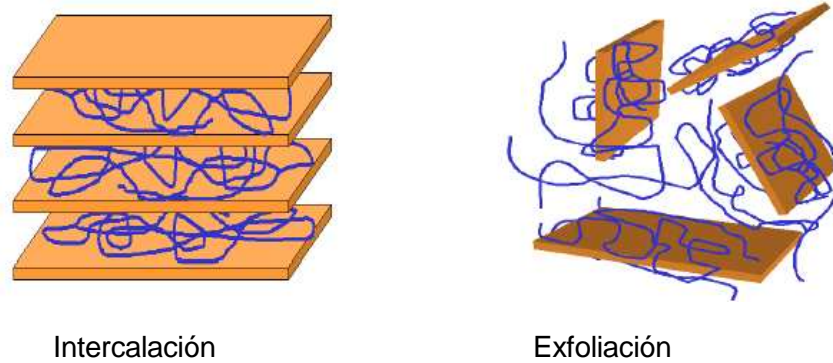
Se añade arcilla a los copolímeros de EVOH para mejorar el efecto barrera que ya tiene el EVOH. El objetivo es de obtener laminas de arcilla exfoliadas que impiden el pasaje de las moléculas de gas. Como se ve en la figura abajo las láminas de arcilla hacen que la distancia que tiene que difundir las moléculas para pasar a través del film aumenta.



*Figura 11. Esquema de la difusión de moléculas de gas en un polímero mezclado con una arcilla exfoliada*

Para que la exfoliación sea posible es necesario que las cadenas de polímeros entren entre las láminas de arcilla. Se distingue entre diferentes tipos de nanocompuestos de un polímero y una arcilla. Cuando los polímeros consiguen a entrar entre las placas de arcilla, aumentan la distancia entre estos mismos y se habla de intercalación. Si la distancia aumenta hasta que no haya mas interacción entre las placas de arcilla y el orden se rompe, se habla de exfoliación. Los nanocompuestos exfoliados tienen la mejor barrera contra los gases. [15][17] En la figura 12 se ve los diferentes tipos de nanocompuestos.





*Figura 12. Dos tipos de nanocompuestos de polímeros. [10]*

Existe un tercer tipo de compuesto. Si las cadenas de polímeros no llegan a entrar entre las placas de arcilla, no se mezclan las dos fases y las placas se quedan como aglomerados de tamaño micrométrico y no se puede hablar de nanocompuestos.

### **2.3.2. Preparación de los nanocompuestos**

Como hemos constatado antes es difícil de mezclar la arcilla inorgánica con un polímero orgánico, normalmente hay que modificar la arcilla con algún tipo de agente de acoplamiento que aumenta la distancia entre las placas de arcilla y la hace más organófila.

Para después de la modificación de la arcilla conseguir la intercalación y la exfoliación de la misma en el polímero hay diferentes métodos:

#### **Polimerización in situ**

Este método consiste en la incorporación de una arcilla en una solución de monómero. Durante el fase de mezclado, los monómeros polares se difunden entre las láminas de la arcilla atraídos por la alta polaridad de las superficies de las placas de arcilla. Después se polimeriza los monómeros y las cadenas de polímero crecen en los espacios interláminares, separando las láminas de arcilla. Se obtiene así un nanocompuesto.



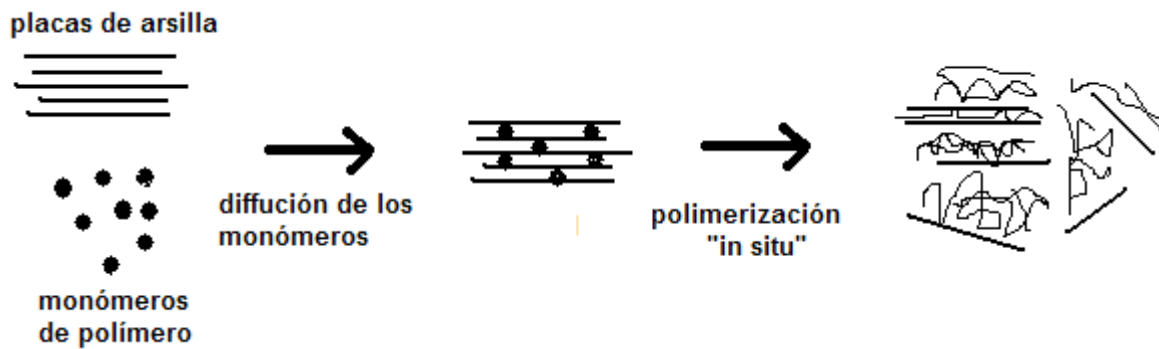


Figura 13. Esquema de la polimerización *in situ*.

### Síntesis en solución

En este proceso se diluye inicialmente la arcilla en un disolvente orgánico polar, y la arcilla se encontrará en un estado exfoliado. Posteriormente se incorpora una solución que contiene el polímero y que sea termodinámicamente compatible con la de la arcilla. Así se obtiene una buena mezcla entre el polímero y la arcilla. En el último paso se elimina el disolvente por evaporación bajo vacío y se obtiene el nanocompuesto como deseado. Este proceso se usa para hacer nanocompuestos intercalados basados en polímeros sin o con muy poca polaridad, pero debido a las grandes cantidades de disolvente necesario, no se usa mucho en la industria.

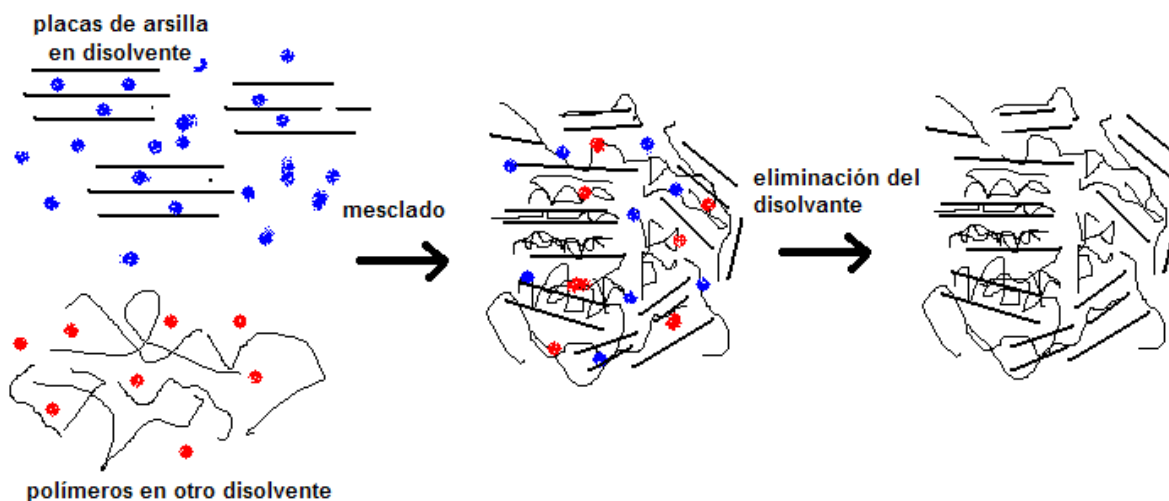


Figura 14. Esquema de la síntesis en solución



### Mezclado en fundido

El proceso de intercalación en fundido es de gran interés por la industria de los nanocompuestos porque es un método barato que permite el uso de tecnologías convencionales. En un proceso de por ejemplo extrusión se añade la arcilla al polímero fundido como cualquiera carga. Se asegura que la superficie de la arcilla es compatible con el polímero y bajo estas condiciones de proceso el polímero puede entrar en los espacios entre las placas de arcilla y formar nanocompuestos de diferentes grados de intercalación. Una cizalla alta ayuda en el proceso produciendo una exfoliación mecánica de la arcilla. Por la obtención de un nanocompuesto con buenas propiedades de barrera es por lo tanto importante de asegurar una cizalla suficiente alta.

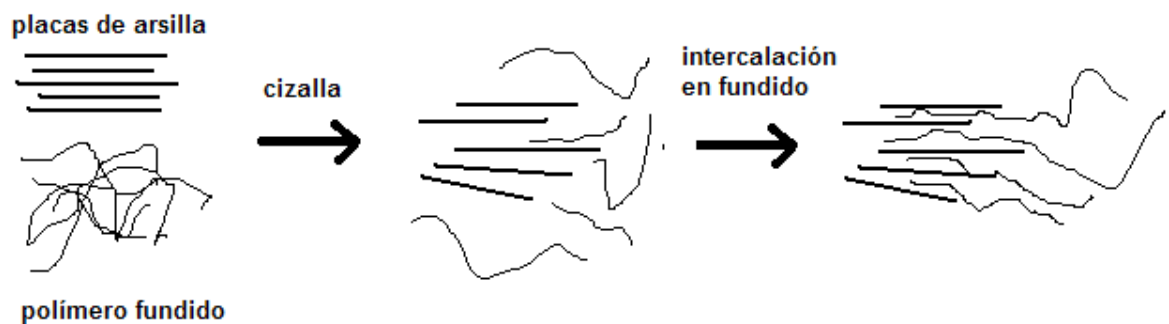


Figura 15. Esquema de la mezclado en fundido



### 3. METODOS EXPERIMENTALES

#### 3.1. PREPARACION DE LOS MATERIALES

##### 3.1.1. Preparación de las mezclas

###### La extrusión

La extrusora es una herramienta muy utilizada en la conformación de materiales plásticos. Se usa para fundir el material, y para obtener mezclas homogéneas del plástico con diferentes cargas, colorantes, etc. Una vez fundido, el plástico está transportado al próximo paso del proceso. El principio de la máquina es sencillo, se trata de fundir, presionar y cizallar el material sólido hasta que se obtiene un fundido homogéneo. Esto se hace dentro de un cilindro suministrado de un sistema de calentamiento, donde se sitúa un husillo que gira y por lo tanto transporta el material y participa a su fusión. [5]

En la figura 15 vemos un esquema de una extrusora. Podemos dividirla en diferentes partes:

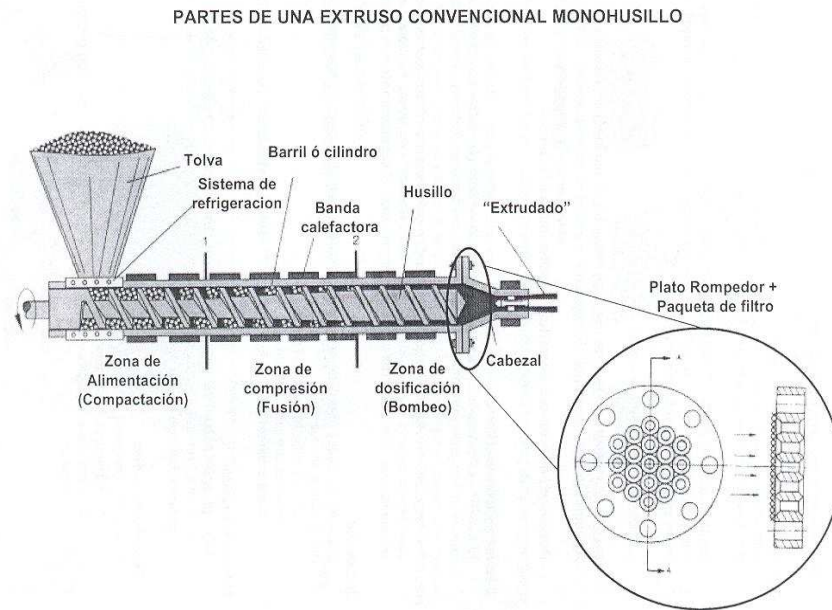
La tolva o sistema de alimentación que puede ser de tipo gravimétrico, sin o con control de dosificación o automática. A veces la tolva está conectada a un sistema deshumificador.

El husillo y cilindro: el husillo va encajado de manera precisa en el cilindro, lo que evita desgaste prematuro. A lo largo del cilindro se disponen bandas calefactores y termocuples que permiten un control preciso del perfil de temperatura empleado.

El cabezal: al final de la extrusora se sitúa un cabezal que da la forma final al material fundido.

Plato rompedor: Se sitúa entre el final del husillo y el cabezal. Es una placa circular con orificios los cuales rompen la memoria helicoidal del flujo.[18]





*Figura 15. Esquema de una extrusora y las diferentes partes [18]*

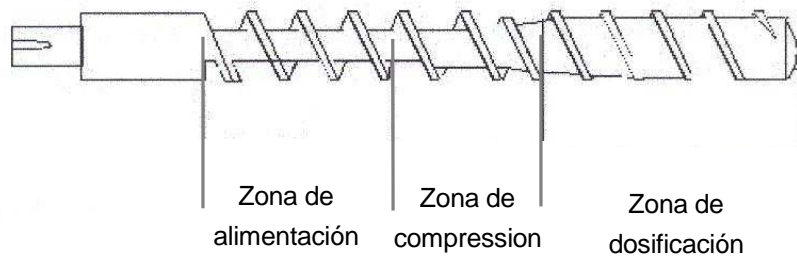
Un husillo convencional se divide en 3 zonas tal como se ve en la figura 16:

La zona de alimentación que sobre todo es una zona de transporte del material. La granza sólida entra en el cilindro por la tolva y se mueve con ayuda del husillo hasta la zona de compresión. La fricción entre la pared del cilindro es responsable por el movimiento de la granza, si no hay fricción el material solo gira con el husillo sin avanzar.

En la zona de compresión empieza a fundir el plástico gracias a un aumento de la fricción entre el plástico y la pared y dentro de la granza. Este aumento de la fricción se debe al aumento del diámetro del cilindro que genera una disminución de la profundidad del canal donde se sitúa el plástico. El plástico está transformado en una mezcla continua gracias a una reducción progresiva del área. En esta zona coexisten material todavía sólido y material ya fundido.

La zona de dosificación da una temperatura y composición uniforme al polímero. En esta zona se considera que el plástico es totalmente fundido. En esta zona se determina la producción horaria de la extrusora.





*Figura 16. Esquema de las zonas del husillo[6]*

La energía necesaria a la fusión del polímero viene de dos fuentes principales:

- la energía mecánica generada por la rotación del husillo, que produce una fuerte cizalladura del plástico.
- La energía térmica, que se de controla con las bandas calefactores.

### **La extrusión doble husillos**

Los monohusillos en general no son buenas sistemas de mezcla por que no se alcanza una cizalla suficiente alta, sobre todo no si la viscosidad del material es elevada. Por eso se suele emplear una extrusora con dos husillo girando en el sentido contrario, llamado *extrusora doble husillo contra-rotante* para incorporar arcilla y otras cargas al plástico. Esta se diferencia de la monohusillo por el diseño del husillo mismo: no son perfiles lisos con una profundidad de filete variable sino una sucesión de elementos de formas distintas. Las partes al mismo nivel se engranan más o menos profundamente. Las extrusoras doble husillos nos permite obtener un grado de cizalladura mas elevado lo que en nuestro caso mejora la intercalación del polímero entre las placas de arcilla.



*Figura 17. Foto de un doble husillo[10]*





### Proceso utilizado en este proyecto

Se desea estudiar tres porcentajes de arcilla diferente: 0,5%, 1%, y 2,5%. Para preparar las mezclas se usa una extrusora doble husillo con el objetivo de conseguir mezclas homogéneas se realizó la preparación de las granzas en tres pasos:

- 1) Preparación de un Masterbatch: La arcilla esta añadido al EVOH para obtener una preparación inicial con aproximadamente un 6% de arcilla.
- 2) Homogeneización: La misma preparación se pasa por la extrusora una segunda vez para homogeneizar la mezcla.
- 3) Diluciones: El masterbatch conteniendo un 6% de arcilla esta diluido con el EVOH de manera a obtener las tres composiciones deseadas.

Antes de empezar la extrusión, el material fue secado en una estufa a 80°C durante 15 horas y después en una deshumidificador de vacío PIOVAN DSN506HE a 110°C durante una hora. La extrusión doble husillo se realiza en una machina *Collin Knetter 25X24D*.

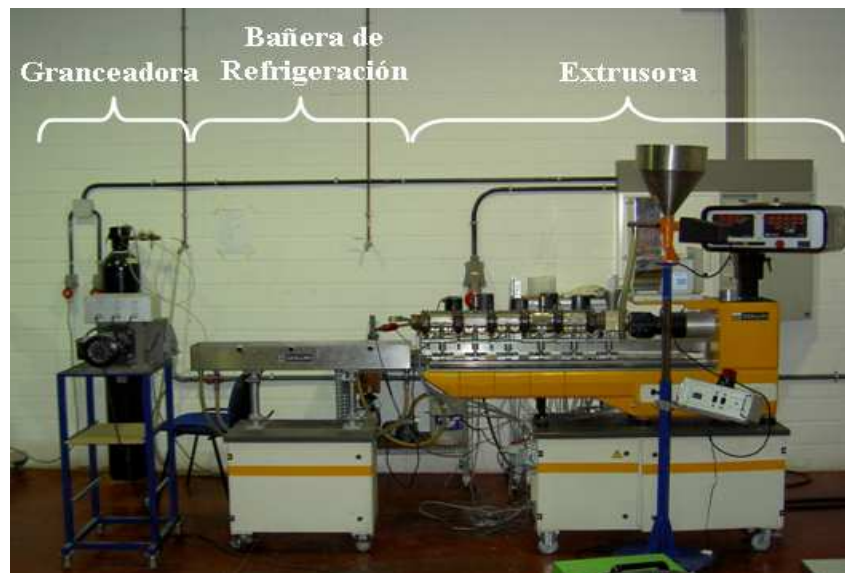


Figura 19. Foto de la extrusora doble husillo empleado en el mezclado del material. [9]



Para el proceso de mezclado se empleaba las condiciones siguientes:

*Tabla 4. Condiciones de extrusión para el mezclado*

Perfil de Temperatura							
T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>	T <sub>4</sub>	T <sub>5</sub>	T <sub>6</sub>	T <sub>7</sub>	T <sub>boquilla</sub>
170°C	185°C	190°C	200°C	205°C	210°C	220°C	221°C
Velocidades							
De los husillos: 80 rpm				De la dosificación: 700 rpm			

Las temperaturas listadas son las de las bandas calefactores, y son determinadas por recomendación de *soarnol*.

A la salida de de la extrusora, el polímero fue enfriado en un baño de agua y fue granzeado. Se hizo alrededor 2 kg de cada material.

A continuación, vamos a llamar los materiales de la forma siguiente:

Material	Denominación
EVOH no procesado sin arcilla	EVOH-44 0X
EVOH procesado 3 veces sin arcilla	EVOH-44 3X
EVOH + CLOISITE 30B	EVOH-44 0,5%
	EVOH-44 1%
	EVOH-44 2,5%

Tabla 5. Denominación de los diferentes materiales estudiados



### 3.1.2. Determinación del porcentaje real– calcinación directa

La calcinación directa es un método sencillo para determinar el contenido de una fase no orgánica en una matriz orgánica. La idea es de, después de pesar inicialmente la muestra, calcinar la matriz orgánica y después pesar el residuo. Así se puede calcular fácilmente el porcentaje de material inorgánico inicialmente presente en la muestra.

#### Método usado en el proyecto:

El porcentaje real de arcilla dentro de cada material se determinó según la norma ISO 3451-1. Inicialmente se puso el crisol en el horno mufla SELECTA 367 P.E a una temperatura de 600°C durante 1 hora para limpiar y secar el crisol y eliminar todos residuos que podrían estar dentro. Así se asegura que el peso del crisol no se cambiará durante del ensayo. Se dejó enfriar el crisol en el desecador hasta temperatura ambiente y se pesó el crisol vacío con una balanza de precisión de 0,1mg y se añade aproximadamente 8 mg de material en granzas. El material fue secado previamente durante 4 horas a 110°C para eliminar todo la humedad dentro del material. Después se calcinaba la muestra con un mechero hasta que no salió mas humo de la muestra. Cuando deja de salir humo de la muestra es un signo que no hay mas material orgánico, pero para estar seguro que no se quedaba nada de la matriz polimérico se dejó el crisol en un mufla durante 1 hora a 600°C. Después se dejó enfriar otra vez el crisol en el desecador hasta temperatura ambiente y se pesó. Se hicieron tres ensayos para cada muestra.



Figura 20. Fotos del crisol y de la mufla utilizados en la calcinación [19]



Resultado:

En la tabla siguiente vemos los resultados obtenidos. Los valores obtenidos para los porcentajes de 1,0% y 0,5% coinciden bastante bien con los valores deseados mientras que el de 2,5% es un poco bajo.

*Tabla 6. El contenido de arcilla en las mezclas preparadas*

Material	% ideal	% real
Masterbatch	5,0	6,05±0,44
EVOH-44 2,5%	2,5	1,96±0,03
EVOH-44 1,0%	1,0	0,84±0,02
EVOH-44 0,5%	0,5	0,57±0,00

### 3.1.3. Preparación de los films

#### Extrusión calandra

En el procesó de la extrusión se usa un cabezal plano para dar una forma plana al material. Para controlar la velocidad del flujo y el espesor de la película es necesario ajustar la apertura entre los labios del cabezal. Después de la salida del cabezal el polímero fundido pasa por un sistema de calandra antes de ser recogido enrollándose alrededor de un cilindro. El hecho de calandrar el film permite de obtener películas con espesores muy finos desde 30µm hasta algunos milímetros y muy regulares. [20]

La calandra se compone de una parte de dos rodillos de alta presión entre los cuales pasa el film con el objetivo de darle las dimensiones finales. La presión entre los dos rodillos debe asegurar un contacto suficiente para obtener un buen acabado superficial. A los dos rodillos de presión siguen mas rodillos de enfriamiento. Con la velocidad de refrigeración se controla las propiedades mecánicas y ópticas del film, dependiente del material se emplea temperaturas diferentes. Para un buen acabado superficial es importante que la superficie de los rodillos sea sin daños. La velocidad de los rodillos define la relación de estiramiento y va a definir las propiedades mecánicas finales. [21][22]





Figura 21. Fotos de la extrusora calandra.

#### Proceso de extrusión calandra adoptado en este proyecto

A partir de las distintas granzas de nanocompuestos se han obtenidos films mediante un proceso de extrusión calandra con una extrusora COLLIN TEACH LINE 20 T-E ®. Las películas de nanocompuestos para cada composición se obtuvieron con las características de proceso listados en la tabla siguiente.

Tabla 7. Condiciones de la extrusión calandra para los films

Perfil de Temperatura				
$T_1$	$T_2$	$T_3$	$T_4$	$T_{\text{boquilla}}$
170°C	190°C	205°C	220	230°C
Velocidad del husillo: 76 rpm		Apertura de los labios: 300µm		
Velocidad de los rodillos: 40 rpm		Temperatura de los rodillos: 30°C		



La presión dentro de la extrusora variaba de manera representada en la tabla siguiente:

*Tabla 8. Presión dentro de la extrusora durante la extrusión calandra*

Material	Presión
EVOH-44 OX	175-185
EVOH-44 3X	198-202
EVOH-44 0,5%	208-212
EVOH-44 1,0%	215-219
EVOH-44 2,5%	219-222

La variación de la presión afecta el espesor del film y obtenemos films bastante homogéneo pero con un variación de espesor tal como representado en la tabla 9.

*Tabla 9. La variación del espesor de los films*

Material	Espesor ( $\mu\text{m}$ )	
	máximo	mínimo
EVOH-44 0X	414	362
EVOH-44 3X	435	402
EVOH-44 0,5%	449	399
EVOH-44 1%	413	390
EVOH-44 2,5%	420	387

Costatemos que todos los films tienen un espesor alrededor de 400  $\mu\text{m}$ .



## 3.2. CARACTERIZACION FISICO-QUIMICA:

### 3.2.1. Determinación del Índice de Fluidiez

Los ensayos de índice de fluidez gravimétrico (MFI, *Melt Flow Index*) ofrecen un método de medida indirecta de la viscosidad del polímero y nos dan una idea del peso molecular medio; dos parámetros útiles para estimar la procesabilidad del termoplástico. El principio es fácil; Se extruye el polímero a través de un capilar de área determinada bajo condiciones de presión y temperatura controladas. El índice de fluidez gravimétrico se define como el flujo másico de polímero extrudido en un tiempo normalizado (10 min) [23]

El MFI es fuertemente dependiente de la estructura molecular y de las propiedades físicas del polímero. No es una propiedad “intrínseca” del polímero pero se usa para la comparación de materiales y para predecir si el material va a degradarse durante el procesado. El MFI es inversamente proporcional a la viscosidad del polímero en fundido y a su peso molecular. Un valor de MFI elevado indique que el polímero se ha degradado térmicamente y/o tiene una baja masa molecular media, mientras que un polímero reticulado o con una alta masa molecular media tiene un valor más bajo. [9]

El dispositivo consiste en un cilindro dentro del cual se pone el polímero a ensayar. La temperatura del cilindro se arregla con ayuda de unas resistencias distribuidas a lo largo del cilindro. En el fondo del cilindro se sitúa el capilar, también llamado la boquilla: un disco con un pequeño orificio. El termoplástico fundido sale por el capilar de la boquilla velocidad forzado por un pistón cargado de pesos. Cuando el material empieza a fluir, se corta manualmente trozos del material salido a lapsos fijos. Para calcular el índice de fluidez gravimétrico (g/10 min) se pesan estos trozos y se divide con el tiempo entre los cortes. Cuando se realiza el ensayo hay que tener en cuenta que el material tiene que estar totalmente fundido al mismo tiempo que no se puede usar temperaturas tan altas que causan una degradación del material. [6]

#### Ensayo de MFI utilizado en este proyecto:

El equipaje empleado fue un Melt flow TQ de modelo CEAST 6542-0002 y los ensayos se realizaron bajo la norma ISO 1133. Se utilizó un peso de 2.160 Kg para cargar el pistón y una boquilla normalizada de un diámetro de 2.095mm y de 8mm de longitud. Los ensayos se realizaron a una temperatura de 210°C, con un precalentamiento del material de dos minutos. Se tomaron 6 medidas de 30 segundos cada medida y se calculó el promedio de las masas de los 6 medidas y después se hizo la conversión a g/10 min. Antes de realizar los ensayos todas las muestras fueron secadas 15 horas a 80°C lo que corresponde a 4 horas a 110°C.



### 3.2.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La DSC es una técnica que esta usada para determinar las temperaturas de los cambios de estructura como la transición vítrea de polímeros o matrices poliméricas. Se puede usar en un rango de temperaturas entre -180 y 600 °C, y con un alto rango de velocidades de calentamiento lineales (desde unos pocos grados por minuto hasta los 50-100 °C/min). [6][23]

La idea del método es de calentar al mismo tiempo una muestra de polímero y una referencia inerte, normalmente en una atmósfera de nitrógeno, y medir los cambios del flujo de calor que genera las transiciones térmicas de la muestra. El equipo esta formado por dos hornos pequeños cuyas fuentes de calor son independientes entre sí. En uno de los hornos se pone un referencia (una capsula vacía) y en el otro se pone la muestra. En ambos hornos hay sensores térmicos que, si detecten una diferencia de temperaturas entre las dos (transición endotérmica o exotérmica en la muestra), actúan para igualar las temperaturas de las dos hornos. Esto se hace administrando un flujo de calor ( $dQ/dt$ ) al horno que se encuentra más fría.

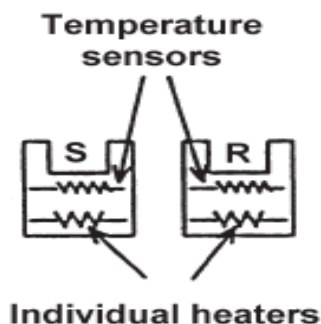


Figura 22. Esquema de los hornos de una maquina de DSC.[23]

Los datos se registran en termogramas que representan la variación de flujo de calor ( $d\Delta Q/dt$ ) en función de la temperatura, siendo  $\Delta Q$  la diferencia entre los flujos de calor ( $dQ/dt$ ) recibidos por la muestra y por la referencia. Aquí a bajo vemos un esquema típico para el calentamiento de la muestra.





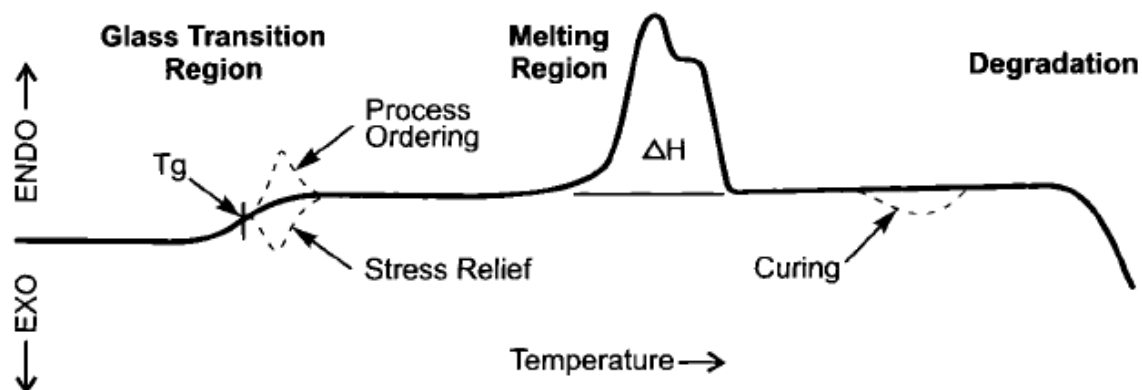


Figura 22. Curva típica de un ensayo de DSC. [23]

Las áreas de los picos de los termogramas están relacionadas directamente con los cambios de la entalpía de la muestra, lo que hace mas sencillo los cálculos de capacidades caloríficas, de entalpías de fusión y etc.

#### Ensayo utilizado en este proyecto:

En los experimentos de análisis térmico por DSC se usaba un calorímetro de tipo de compensación de potencia Perkin Elmer Pyrys-1 acompañado por una unidad de enfriamiento Perkin Elmer Intracooler P2 tales como se ven en las fotos abajo.

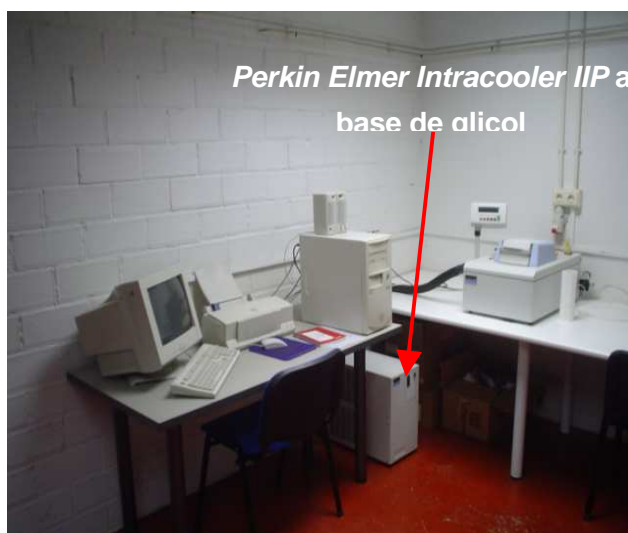


Figura 23. Fotos del equipo de DSC del CCP

Todos los ensayos se realizaron en atmósfera inerte de N<sub>2</sub> de alta pureza. Antes de hacer los ensayos se calibraba el equipo con muestras de Indio y Plomo y se hizo una línea base con capsulas vacías en ambos hornos. Para hacer la línea base se empleaba las mismas



velocidades de calentamiento y enfriamiento y el mismo intervalo de temperatura que se iba usar en los ensayos realizados.

Para hacer los ensayos se encapsularon en aluminio 10mg de cada material que se quería estudiar (con una balanza de 0,1mg de precisión). Las muestras se sacaron de las películas obtenidas después de todos los procesos de extrusión. Todos los ensayos se realizaron a una velocidad de barrido de 10°C/min y los seis pasos del ensayo fueron:

- 1) etapa isotérmica a 20°C por 2 minutos para estabilizar la temperatura
- 2) Primero calentamiento desde 20°C a 230°C para borrar la historia térmica de la muestra.
- 3) Mantenimiento a 230°C por 2 minutos.
- 4) Enfriamiento controlado desde 230°C a 20°.
- 5) Otra etapa isotérmica a 20°C por 2 minutos
- 6) Segundo calentamiento desde 20°C a 230°C.

El borrado de la historia térmica del material permite que la información de la etapa de enfriamiento y de la segunda etapa de calentamiento sea debida solamente a las características particulares del material estudiado.

Con el ordenador conectado al DSC se puede calcular los parámetros deseados como la temperatura de transición vítrea, la temperatura de fusión y de cristalización. También se puede determinar el grado de cristalinidad de la muestra. El área bajo de los picos endotérmicos (fusión) o exotérmicas (cristalización) es proporcional a la entalpía de fusión o de cristalización de la muestra. Sabiendo esto se puede determinar los porcentajes de cristalinidad con ayuda de la expresión siguiente

$$\chi = \frac{\Delta H}{\Delta H_{f,PVOH}^0} \cdot \left( \frac{100}{1 - \% \text{ arcilla}} \right). \quad (1)$$

donde  $\Delta H_{f,PVOH}^0$  es la entalpía del PVOH puro, y  $\Delta H$  es la entalpía determinado en el ensayo.



### 3.2.3. Análisis térmico dinámico mecánico (DMTA)

DMTA se usa para estudiar el comportamiento viscoelástico de los polímeros. Se puede también usar para detectar diferentes fenómenos de relajación como por ejemplo la transición vítrea. En nuestro caso el DMTA se usa para verificar los resultados de la temperatura de la transición vítrea obtenidos por el DSC.

El equipo se compone de un dispositivo de una marca/mordaza donde se fija la muestra a ensayar. La mordaza se mueve con una frecuencia definida aplicando a la probeta una deformación. Todo esto se puede introducir dentro de un horno. En las fotos siguientes vemos un equipo de mismo tipo que el que se ha usado en el proyecto.



*Figura 24. Fotos del equipo de DMTA. [24][25]*

En función del material a ensayar se puede cambiar el modo del ensayo. Para muestras sólidas con baja o media rigidez se usa los “cantilever” de flexión. Materiales blandos y líquidos de alta viscosidad se ensayan en compresión o en cizalla mientras para fibras y elastómeros se usa mas el modo de tensión uniaxial. [26] En la figura 25 vemos algunos dispositivos diferentes.



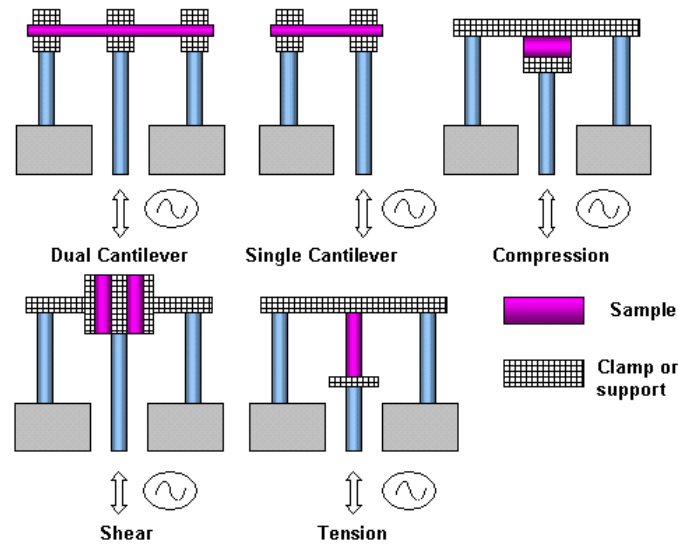


figura 25. Esquemas de diferentes tipos de dispositivos para el DMTA.

También hay que encontrar la combinación marca/mordaza que funciona bien para el tipo de plástico a ensayar. Existe diferentes tamaños de la marca y diferentes diseños de la mordaza, todo para que el ensayo sea lo mas adecuado posible al rigidez del material ensayado. Cambiando la combinación marca/mordaza se puede también examinar diferentes regiones del comportamiento del plástico.

La técnica se basa en el hecho que la respuesta de una deformación impuesta no es instantánea para un material viscoelástico. El principio de DMTA es de someter la probeta a una deformación sinusoidal y medir la tensión igualmente sinusoidal pero desfasada que resulta. Esto se hace en un rango de temperaturas amplio pero con una frecuencia fija o lo contrario. A partir de estos resultados se puede calcular el modulo dinámico debido a la deformación alternante. De los resultados se puede sacar información del grado de viscoelasticidad y determinar los cambios de estructura que ocurre en el material a ciertas temperaturas.

Matemáticamente la deformación sinusoidal tiene la expresión

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_o \sin \omega t, \quad (2)$$

donde  $\varepsilon_o$  es la deformación máxima,  $\omega$  es la frecuencia y  $t$  es el tiempo.

La tensión viene dada por

$$\sigma(t) = \sigma_o \sin(\omega t + \delta) \quad (3)$$



Donde  $\sigma_o$  es la tensión máxima y  $\delta$  es el ángulo de fase. Para facilitar los cálculos separamos la parte imaginario de la parte real y obtenemos

$$\sigma(t) = \sigma_o \sin \omega t \cos \delta + \sigma_o \cos \omega t \sin \delta \quad (4)$$

Para determinar la temperatura de transición vítrea (lo que nos interesa) y otros cambios de estructura hay que graficar  $\tan \delta$  en función de la temperatura.  $\tan \delta$ , la factor de perdida, es el cociente entre  $E''$  y  $E'$ , los dos partes del módulo de elasticidad complejo.

$E'$  representa la energía que el material almacena como consecuencia de la deformación pero de forma reversible y recuperable mientras  $E''$  corresponde a la energía que el material disipa irreversiblemente. En la figura abajo vemos las curvas diferentes.

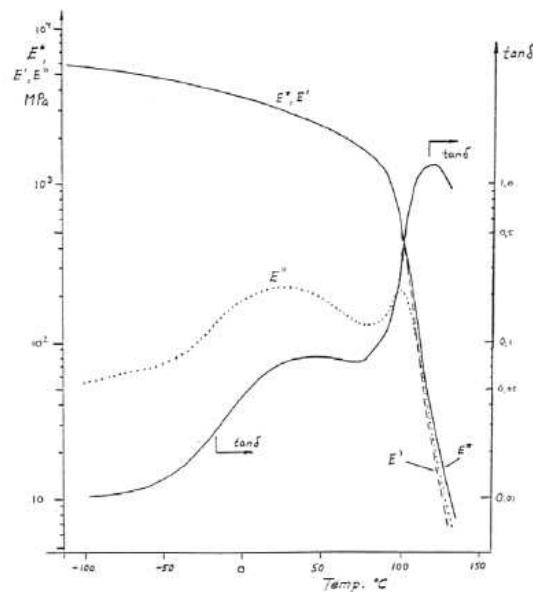


figura 26. Las curvas  $E'$ ,  $E''$  y  $\tan \delta$  en función de la temperatura

$E'$  es la parte del módulo que esta en fase con la deformación y  $E''$  corresponde a la parte imaginaria. Las expresiones matemáticas son

$$E'(\omega) = \frac{\sigma_o}{\varepsilon_o} \cos \delta \quad (5)$$



$$E''(\omega) = \frac{\sigma_o}{\epsilon_o} \sin \delta \quad (6)$$

y

$$\tan \delta = \frac{E''(\omega)}{E'(\omega)} \quad (7)$$

Como se puede ver  $E'$  y  $E''$  dependen de la frecuencia pero no del tiempo. El rango de uso de DMTA es de  $-150^{\circ}\text{C}$  hasta  $300^{\circ}\text{C}$  o de 0.033 hasta 90 Hz. Las probetas tienen normalmente un tamaño de 1 mm x 10 mm x 40 mm.

El DMTA se puede usar para comprobar los resultados de DSC, sabiendo que el valor de la transición vítrea se toma al máximo de pico del  $\tan \delta$  y por lo tanto suele ser mas alto que el valor de DSC por lo cual que normalmente se toma como valor de la transición la temperatura de *onset*, la temperatura a la cual empieza la transición.

#### Ensayo utilizado en este proyecto:

Los ensayos de DMTA se fueron realizados en el laboratorio termodinámico del ETSEIB en Barcelona. La maquina usada fue de tipo Rheometrics, y el modelo era el PL-DMTA MKIII. Se empleaba un dispositivo de tipo *single cantilever* con una marca *pequeña* y una mordaza de tipo *flat face spreader*. El par de giro en la fijación era de 20N/ cm. Las muestras se cortaron directamente del film en la dirección TD. Se hizo un barrido de  $30^{\circ}\text{C}$  hasta  $150^{\circ}\text{C}$  con una velocidad de barrido de  $2^{\circ}\text{C} / \text{minuto}$  y con la frecuencia del ensayo fijado a 1 Hz.



### 3.3. CARACTERIZACION MECANICA Y A FRACTURA

#### 3.3.1. TRACCION

##### Introducción teórica y explicación de la norma utilizada

El ensayo de tracción de un material consiste en someter una probeta normalizada a un esfuerzo axial de tracción creciente hasta que se produce la rotura de la probeta. Entre dos puntos fijos en la probeta se mide la elongación debida al crecimiento del esfuerzo. Haciendo algunos cálculos fáciles se puede representar gráficamente la deformación del material en función de la tensión. [5][27] En el dicho ensayo se puede determinar varias características de los materiales elásticos como:

El **módulo de elasticidad** (Módulo de Young) que cuantifica la proporcionalidad entre la tensión y la deformación en la zona elástica.

El **límite de fluencia o límite elástico aparente** es el valor de la tensión que soporta en el momento que empieza el fenómeno de la cedencia o fluencia. Este fenómeno tiene lugar en la zona de transición entre las deformaciones elásticas y plásticas y se caracteriza por un rápido incremento de la deformación sin aumento importante de la carga aplicada.

La **resistencia a la tracción** es la carga máxima que puede soportar el material dividida por la sección inicial de la probeta.

La **tensión a la rotura** es la carga en el momento de la rotura dividida por la sección inicial de la probeta.

**Alargamiento de rotura** es el incremento de longitud que ha ocurrido en la probeta. Se mide entre dos puntos cuya posición está normalizada y se expresa en por cientos.

**La estricción** es la reducción de la sección que se produce en la zona de la rotura.

Otras características que pueden determinarse mediante un ensayo de tracción son **la resiliencia** y **la tenacidad** que son respectivamente la energía elástica y total absorbida durante el ensayo. Estas dos energías corresponden al área comprendida bajo la curva tensión-deformación hasta el límite elástico en el primer caso y hasta la rotura en el segundo.



Un gran problema con los polímeros es que las propiedades dependen mucho de la temperatura y la velocidad de ensayo. El mismo material puede mostrar comportamientos distintos solo modificando la temperatura del ensayo.

En la figura siguiente vemos cuatro tipos de comportamientos que suelen ocurrir en polímeros. [28]

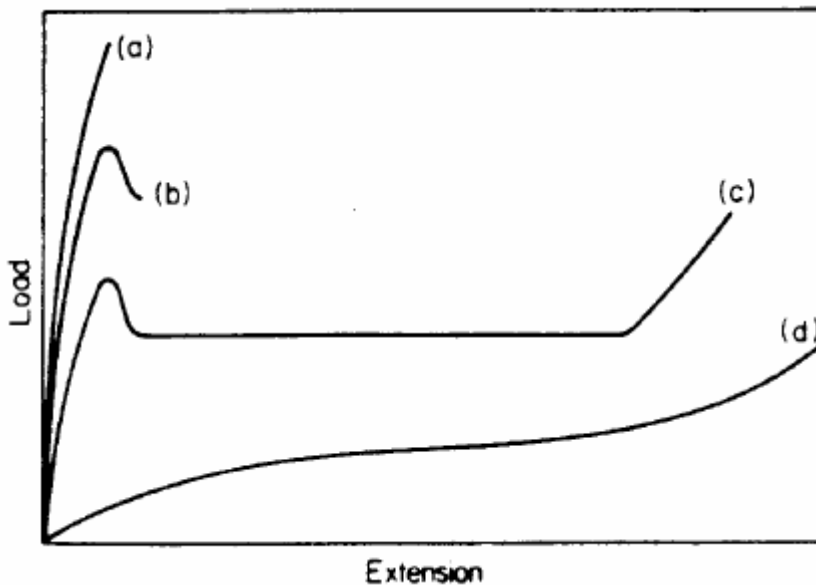


Figura 27. Curvas típicas para ensayos de tracción-deformación: a) fractura frágil; b) fractura dúctil; c) formación de un cuello (punto de fluencia) y "cold-drawing" y d) deformación homogénea (comportamiento tipo goma).[28]

Para los semicristalinos como EVOH la curva suele ser de tipo c, y por eso vamos a mirar mas en detalle esta curva. Se puede dividir la curva en diferentes zonas. En la primera zona, a bajas deformaciones, tenemos un comportamiento elástico reversible. Eso quiere decir que cuando se retira la fuerza externa, el material en esta zona vuelve a su longitud inicial, sin deformación permanente. Esta zona elástica coincide normalmente con la zona lineal de la curva de tracción/ deformación, por la cual que se emplea la ley de Hooke, valida sólo para la zona elástica-lineal

$$\sigma_{xx} = E \epsilon_{xx}, \quad (8)$$

donde los sub-índices indican la dirección del ensayo. La constante  $E$  es el Módulo de Elasticidad o de Young, la constante que relaciona, en la zona elástica-lineal, la tensión con la deformación.





Después de la zona elástica viene la zona de la deformación plástica, una zona donde la parte de la energía que se le entrega al material para deformarle no se recupera, por lo que el material sufre una deformación permanente.

La tensión más elevada que se alcanza en la zona elástica es también el punto de transición, el límite entre los procesos elásticos y los plásticos, y se denomina el límite de fluencia ("yield point") y se caracteriza por una tensión y deformación de fluencia. En el límite de fluencia aparece una deformación brusca de la probeta sin incremento de la carga aplicada. No todos los materiales presentan este fenómeno en cuyo caso la transición entre la deformación elástica y plástica del material no se aprecia de forma clara.

En la curva (c) el límite de fluencia está caracterizado por el máximo que aparece en esa curva antes de caer el valor de la tensión, en todo caso cuando no aparece este máximo es recurrente tomar la intersección de la recta asociada con la zona elástica con la recta de la zona plástica. Si la curva no presenta un punto de fluencia definido se supone que no tiene deformación del tipo plástica. Normalmente la aparición del punto de fluencia coincide con la aparición de un cuello ("necking") en la probeta, caracterizado por una disminución muy brusca en la sección de la probeta denominada estricción. La estricción es responsable del descenso de la curva tensión-deformación. Realmente las tensiones no disminuyen hasta la rotura pero ya que lo que se representa en el grafico es el cociente entre la fuerza aplicada (creciente) y la sección de la probeta, cuando la sección disminuye parece que la tensión no aumenta o disminuye igualmente.

Una vez que se produce la fluencia, en la zona donde se forma el cuello sucederá un "endurecimiento" del material. Como consecuencia de este endurezamiento, en el material ocurre un fenómeno denominado deformación en frío ("cold drawing"). El material se deforma con una velocidad constante hasta que toda la sección de la probeta está endurecida. Si el material no sufriera este endurecimiento, en aquella región que tiene una primera fluencia se producirá una ruptura (o fractura).

Al final del ensayo se determina la carga de rotura, o bien la resistencia a la tracción, la máxima resistida por la probeta dividida por su sección inicial, el alargamiento en (%) y la estricción en la zona de la rotura.



### Método experimental

Las curvas tensión-deformación se obtuvieron según la norma ISO 527 con una maquina de tracción GALDABINI equipada con célula de carga de 1kN y con una sistema de videoextensometro, conectada a un sistema informático de adquisición y tratamiento de datos SUN 2500. Los ensayos se realizaron a una velocidad de 10 mm/min y a una temperatura de 22°C ( $\pm 1^\circ\text{C}$ ). En la figura 29 vemos la maquina de tracción.



*Figura 29. Foto de la maquina de tracción[6]*

La medida de la deformación de la probeta se efectuó con un videoextensómetro mintron OS 65 D (ME46). El videoextensometro registró la variación relativa de una longitud de referencia de 25 mm marcada por dos bandas de contraste luminoso pegadas a la probeta. Las bandas de contraste se pegaron inclinadas, con la parte negro en el mismo sentido para que la videoextensometro lo pudiera bien detectar. La velocidad de adquisición de los datos durante todo el ensayo es de 5 datos/s. En el ensayo se utilizaron probetas troqueladas “halterio” Tipo IV. Las probetas se hicieron con una maquina troqueladora CEAST 6051. Abajo vemos las dimensiones de las probetas. Se hicieron 8 probetas laterales y 8 probetas centrales de cada film, evitando un defecto central del film.



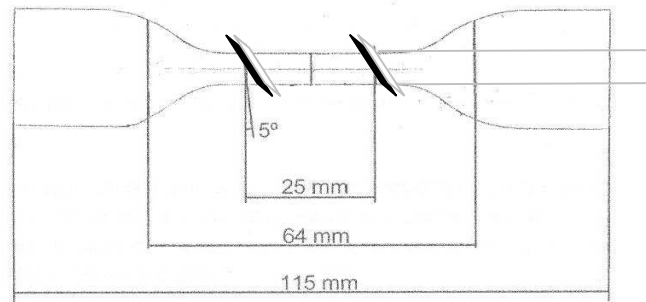


Figura 30. Esquema de la probeta de tracción[6]

El espesor de cada probeta se fue medido con un micrómetro electrónico Mitutoyo, un instrumento que tiene una resolución de  $1\mu\text{m}$  y una precisión del 3 - 4%. Se hicieron tres medidas en la zona de deformación, de las cuales se utilizó el promedio para disminuir el error, considerando que el valor más pequeño que es lo que tendría que influir en la prueba de tracción.

A partir de los valores de carga obtenidos con el dinamómetro se calcularon la tensión según la siguiente expresión:

$$\sigma = F / A_0. \quad (9)$$

F es la fuerza de reacción del material a tracción que medimos con la célula de carga, y  $\sigma$  es la tensión ingenieril en cada instante (referida a la sección inicial  $A_0$ ) de la zona de deformación de la muestra.

Utilizando el desplazamiento entre las bandas extensiométricas se calculo la deformación de la muestra según la siguiente expresión:

$$\varepsilon = \Delta l / l_0, \quad (10)$$

donde  $\Delta l$  es el desplazamiento y  $l_0$  la longitud inicial de la zona de deformación de la probeta, medida esta también con el videoextensómetro. A partir de los datos registrados con el dinamómetro y el videoextensómetro se podría por lo tanto transformar la curva de carga versus desplazamiento en la curva tensión deformación.

### 3.3.2. TRABAJO ESENCIAL DE FRACTURA (EWF)

El método de EWF (*Essential work of fracture*) se usa mas y mas por la detección de la tenacidad en films por qué es un método bien adaptado a la ductilidad que puede aparecer en el estado de tensión plano que existe en films con menor espesor. Para este tipo de



material no es adecuado de pasar a probetas de mayor espesor para evitar la ductilidad en el “crack tip” de la grieta por qué esto cambia el estado de tensiones. [29]

### Introducción teórica y explicación de las normas

El principio del EWF es de separar la energía total asociada a la fractura en dos partes.

$$W_f = W_e + W_p. \quad (11)$$

Una parte de la energía es asociada a la fractura de la material y la otra parte es asociada a la deformación plástica en la zona alrededor de la fractura. La parte asociada a la fractura es relacionada con una superficie y la parte asociada a la deformación plástica es relacionada con un volumen. Sabiendo esto podemos encontrar los valores específicos de la fractura  $w_e$  y  $w_p$ .

$$W_f = w_e \cdot l \cdot t + \beta \cdot w_p \cdot l^2 \cdot t \quad (12)$$

$w_e$  es un propiedad del material, llamado el trabajo esencial de la fractura, y la parte asociada a la deformación plástica,  $w_p$ , depende de la geometría de la zona de deformación plástica.  $l$  representa la longitud del ligamento y  $t$  el espesor de la probeta  $\beta$  es un factor de forma y depende de la geometría de la zona plástica. Las probetas mas usadas en los ensayos de EWF son de tipo DDENT, probeta de doble entallo profundo, con la forma siguiente.

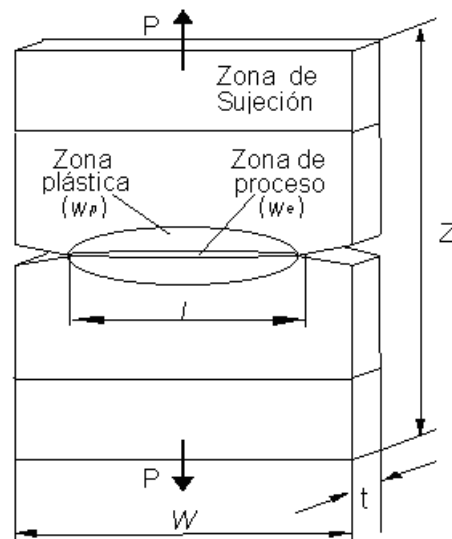


Figura 31. Esquema de la probeta de EWF[9]

donde  $l$  es la longitud del ligamento,  $W$  es el ancho,  $Z$  es la altura,  $P$  es la carga aplicada y  $t$  es el espesor de la probeta



Para obtener los valores de  $w_e$  y  $w_p$  a partir de un ensayo se mide el desplazamiento en función de la carga en varios ensayos de tracción con longitudes de ligamentos diferentes. Haciendo esto se obtienen las típicas curvas carga-desplazamiento de EWF graficados en la figura abajo. Vemos que cuanto el ligamento es mayor, también lo es el área debajo la curva y el trabajo total de fractura  $W_f$ . Esto corresponde al hecho que la energía total para romper una probeta será cuanto más grande cuanto más es largo el ligamento.

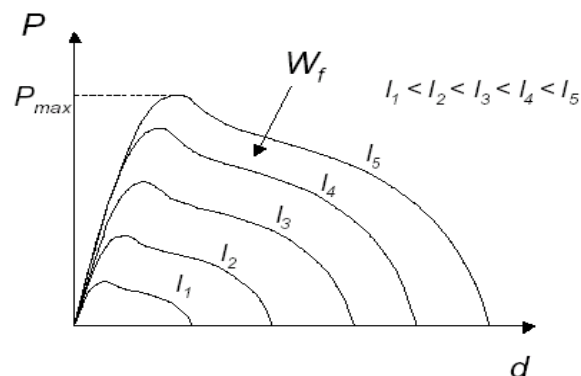


figura 32. Las curvas carga- desplazamiento de un típico ensayo de EWF.[9]

La energía total es igual al área bajo de las curvas y si normalizamos con el área de la zona de fractura obtenemos:

$$w_f = W_f / (l \cdot t) = w_e + \beta \cdot w_p \cdot l \quad (13)$$

Podemos graficar  $w_f$  en función de la longitud del ligamento tal como se ha hecho en la figura abajo, y de la ecuación de la línea recta que obtenemos podemos sacar  $w_e$  y  $\beta w_p$ . Y si conocemos  $\beta$  podemos también calcular  $w_p$ .

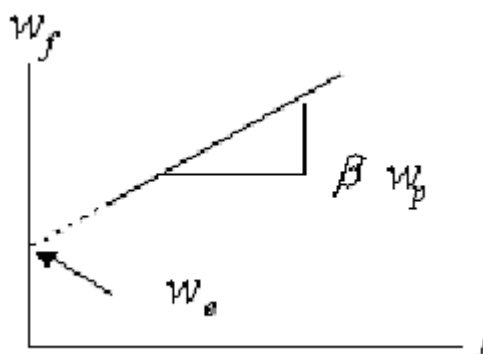


Figura 33. Representación de  $w_f$  en función de la longitud del ligamento.[9]



### Protocolo ESIS de los ensayos EWF

El ESIS Technical committee TC4 (European Structural Integrity Society) han establecido algunas normas para que los ensayos sean rigurosos, repetibles y comparables. Estas normas imponen límites en la longitud del ligamento para que el ensayo sea válido. Las condiciones para que la técnica de EWF sea aplicable son; Primero que el ensayo realice en un estado de tensión plana. Si el ligamento  $l$  es demasiado pequeño en comparación con las otras dimensiones de la probeta se pierde la linealidad entre  $w_f$  y  $l$  y tendremos problemas en la extrapolación de  $w_e$ . En la figura vemos los problemas que ocurren cuando los ligamentos son demasiado pequeños.

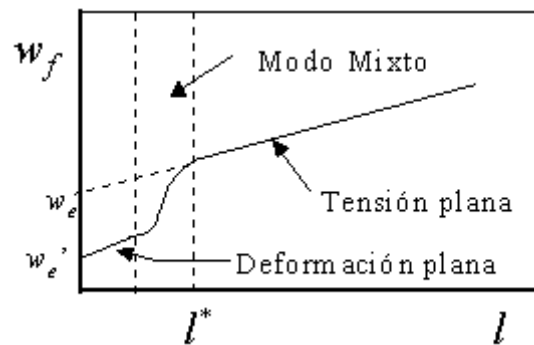


Figura 33. Representación del  $w_f$  en función de la longitud del ligamento [9]

Además es importante que la grieta se propaga después que se haya desarrollado una completa plasticidad en el ligamento por que si no habrá problemas de separar el trabajo plástico del trabajo esencial. Finalmente se tiene que evitar efectos de borde.

Todas estas condiciones implican que tendremos que fijar un máximo y un mínimo del ligamento de manera que

$$l_{\min} \leq l \leq l_{\max} \quad (14)$$

$$l_{\max} = \min (W/3, 2r_p) \quad (15)$$

donde  $r_p$  es el radio de la zona plástica y se calcula desde las formulas:

$$2 r_p = (\pi / 8) (E w_e / \sigma_y^2) \text{ para una zona plástica lineal} \quad (16)$$

$$2 r_p = (1 / \pi) (E w_e / \sigma_y^2) \text{ para una zona plástica circular} \quad (17)$$



$$l_{\min} = \max (3t, 5 \text{ mm}) \quad (18)$$

$l < W/3$  asegura que la zona plástica no sea afectada por efectos de borde

$l < 2r_p$  asegura que el ligamento llegue completamente al colapso plástico

$l > 3t$  y  $l > 5 \text{ mm}$  para no encontrar un estado de deformación plana.

Para el EVOH esta comprobado que el ligamento de las probetas DDENT tiene que variar entre 5 y 20 mm.[9]

Para asegurar que estamos en tensión plana se usa un criterio modificado de la teoría de plasticidad de Hill.[9] En los cálculos del EWF solo se van a usar

Los ensayos donde  $\sigma_{\max}$  no se aleja mas de 10% del promedio de  $\sigma_{\max}(\sigma_m)$  o bien;  $0.9 \sigma_m < \sigma_{\max} < 1.1 \sigma_m$ , sabiendo que cada vez que se elimina un ensayo hay que recalculas  $\sigma_m$ . De esta manera no usamos los valores donde la tensión no es plana ( $\sigma_{\max} > 1.1 \sigma_m$ ) y los valores donde el ligamento no ha llegado a completa cedencia antes de que alcance la fractura ( $\sigma_{\max} < 0.9 \sigma_m$ ). Se comprobó que este criterio encuentra evidencias experimentales y es menos restrictivo que el criterio de Hill.

### Método experimental

La probeta usada en este ensayo era de tipo DDENT, probeta de doble entallo profundo, con dimensiones como en la figura abajo.

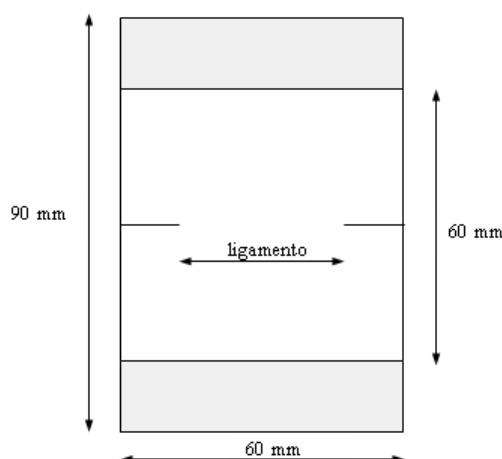


Figura 34. Esquema de la probeta usada en los ensayos de EWF [9]



El equipo usado fue un equipo universal de ensayos Galdabini Sun 2500, equipada con una célula de carga de 1 KN. Los ensayos se realizaron, siguiendo las recomendaciones del protocolo ESIS anteriormente mencionado, a una temperatura de 22 °C y con una velocidad de separación de mordazas de 10 mm/min.

Para cada tipo de material se hicieron 16 probetas laterales y 16 probetas centrales, ambas cortadas en dirección MD. Los ligamientos fueron comprendidos entre 5 y 20 mm y fueron medidos con una regla. Se prepararon las entallas de las probetas con tijeras intentando de mantener la máxima alineación entre las dos entallas y, poco antes de ensayar, se profundizaron las entallas con una cuchilla de afeitar. Antes de ensayar el espesor de la zona de deformación se midió con un micrómetro a inducción magnética Mega-Check 5F-ST.

Después de ensayar se midió la longitud de ligamento real mediante una lupa binocular equipada con un micrómetro de precisión de  $\pm 1\mu\text{m}$  y se calculó la área bajo de las curvas. Se eliminaron antes las curvas que presentaban un mecanismo de fractura del ligamento diferentes sugiere el protocolo. Después se eliminaron las curvas que no satisfacían el criterio de Hill modificado explicado anteriormente.

### 3.3.3. Estudio fractográfico: Microscopia Electrónica de Barrido

Un microscopio electrónico de barrido (*scanning electron microscope=SEM* en ingles) funciona mas o menos como un microscopio óptico pero en lugar de un haz de luz se usa electrones como la fuente de iluminación y gracias a esto se obtiene mayor resolución, se alcanzan a resolver objetos del orden de los nanómetros.

En el SEM, un haz de electrones incide sobre una muestra y de la interacción de estos electrones con la superficie de la muestra, surgen señales que son captadas por un detector. El SEM provee información sobre morfología y características de la superficie. En la tabla aquí abajo vemos las diferencias mas importantes de un microscopio de luz y un microscopio electrónico.[30]





Tabla 10. Comparación del microscopio óptico y electrónico

Propiedad	MICROSCOPIO OPTICO	MICROSCOPIO ELECTRONICO
<b>Iluminación</b>	Haz de luz	Haz de electrones
<b>Longitud de onda</b>	2000 Å - 7500 Å	0.037 Å - 0.086 Å
<b>Lentes</b>	Vidrio	Electromagnéticas
<b>Medio</b>	Atmósfera	Vacío
<b>Resolución</b>	2000 Å	3 Å
<b>Magnificación</b>	10 x - 2000 x	100 x - 450000 x
<b>Focalización</b>	Mecánica	Eléctrica
<b>Contraste</b>	Absorción - Reflexión	Scattering

En SEM, el haz electrónico atraviesa una columna suministrada de lentes electrónicos y llega a la muestra. Gracias a los lentes y al hecho que la columna es en vacío es posible de centralizar el haz en un punto de la muestra. Un generador de barrido es responsable de producir el movimiento del haz en de manera que barra la muestra punto a punto. De la interacción entre los electrones incidentes con los átomos que componen la muestra se generan señales, las cuales pueden ser captadas con detectores adecuados para cada una de ellas. El detector capta una señal y las convierte en una señal electrónica que es proyectada en un tubo de rayos catódicos (CRT). El barrido del haz está sincronizado con el barrido del CRT y produce una relación uno a uno entre puntos de la muestra y puntos en el CRT. Un esquema del SEM se muestra en la figura siguiente.



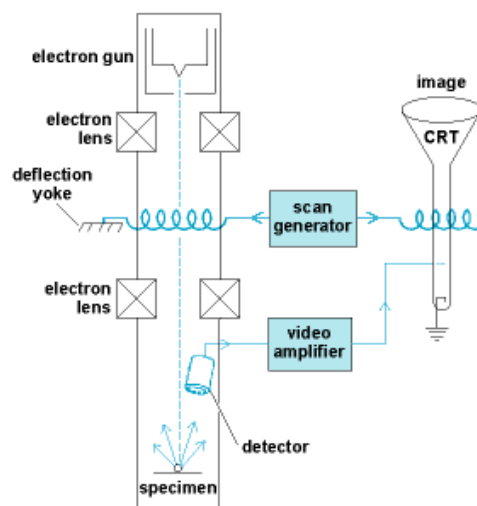


Figura 35. Esquema del microscopio electrónico de barrido[31]

Una demanda a las muestras es que sean conductores, para el análisis de muestras orgánicas se suele cubrir la muestra con una capa fina de oro. Cuando el haz de electrones choca contra la muestra, los electrones interactúan con los átomos que componen la muestra. De allí surgen señales tales como: electrones secundarios, electrones retrodifundidos, rayos x característicos, electrones Auger, catodoluminiscencia. Todas estas señales se producen simultáneamente pero cada una de ellas son captadas por detectores diferentes. [32]

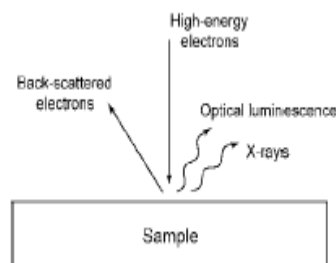


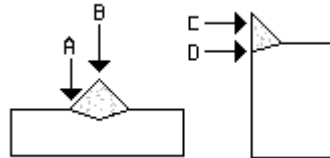
Figura 36. Imagen de las interacciones entre el haz  
de electrones y la muestra [32]

Uno de los detectores más comunes es el de electrones secundarios. Estos electrones son emitidos desde la muestra como consecuencia de las ionizaciones surgidas de las interacciones inelásticas. Por esta razón, poseen baja energía (50 eV). Ellos brindan una imagen de la morfología superficial de la muestra.



El método usado en este proyecto:

La microscopía se efectuó en los laboratorios de microscopía del ETSEIB en Barcelona. El microscopio fue un microscopio electrónico de barrido de tipo JEOL y de modelo JSM-6400 acoplado a un sistema informático de captura de imágenes que controlado por el programa *INCA-Suite* 3.03.. Se tomaron fotos de la zona de fractura de las probetas de EWF según el esquema abajo.



*Figura 37. Esquema de las zonas de interes.*





## 4. RESULTADOS Y DISCUSION

### 4.1. CARACTERIZACION FISICO-QUIMICA

#### 4.1.1. Análisis de la fluidez

Los resultados obtenidos mediante el MFI se muestran en la tabla siguiente. Al comparar con el valor dado por el fabricante (3,5) se ve que este valor encaja dentro del rango de valores de la fluidez obtenidos por la granza no procesada.

*Tabla 11. Los resultados del MFI.*

Material	MFI (g/10 min)
EVOH-44 0X	3,7±0,2
EVOH-44 3X	3,4±0,1
EVOH-44 0.5%	3,5±0,1
EVOH-44 1%	3,4±0,1
EVOH-44 2.5%	3,2±0,1

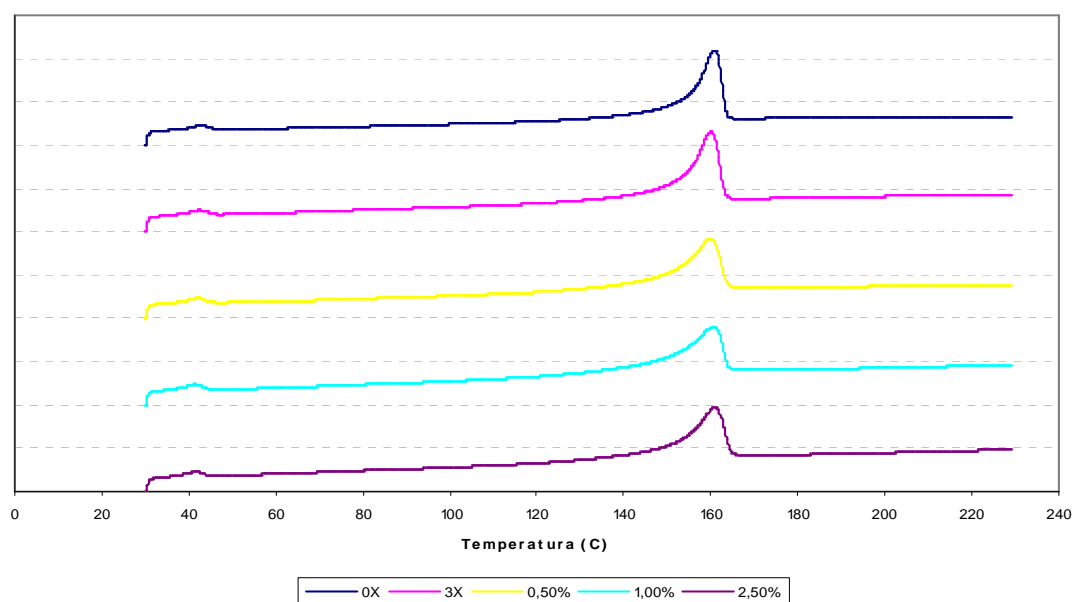
Si se tiene en cuenta la desviación estándar parece que la fluidez no cambia de manera significativa con el procesado del material. Lo que se ve mas claro es que la fluidez disminuye con el aumento del contenido en arcilla. Esto es lógico, cuando se añade un componente rígido al polímero, las cadenas del polímero se mueven mas difícilmente y la fluidez disminuye. Esta tendencia también se observó durante el procesado del material. Más arcilla implicó más cizalla y una presión mas alta en la extrusora.



#### 4.1.2. Propiedades térmicas y cristalográficas

##### Cristalinidad

Para ver si el hecho de añadir arcilla afecta la cristalinidad del EVOH se realizaron análisis de DSC. En los termogramas abajo se ven las representaciones grafica del primer y segundo calentamiento. El primer calentamiento se hizo para borrar la historia térmica del material, en realidad el efecto del enfriamiento de la extrusión calandra. Comparar los resultados de este calentamiento con el segundo puede dar una idea de la influencia en la cristalinidad de la extrusión calandra.



*Figura 38 a). Termograma del primero calentamiento*



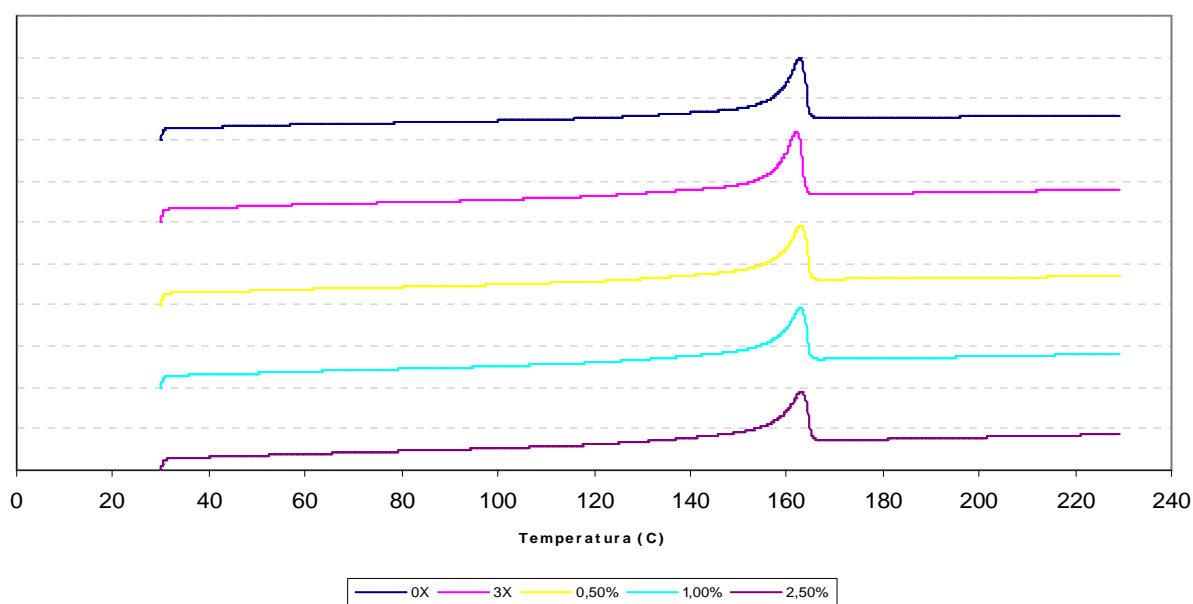


Figura 38 b). Termograma del segundo calentamiento

Se constata que los picos de fusión aparecen en el mismo lugar para todos los materiales y que no hay grandes cambios ni de forma ni del área bajo el pico con el aumento del contenido de arcilla. Parece que el pico resulta más ancho con el aumento del contenido en arcilla lo que indica que la imperfeccionalidad de los cristales del polímero aumenta. En otras palabras, hay una mayor dispersión del tamaño de los cristales y por esto no se funden todos al mismo tiempo. Para confirmar estas observaciones se presenta en la tabla siguiente los valores de las temperaturas de fusión  $T_m$  y  $T_{m,onset}$ , la energía necesaria para fundir el material,  $\Delta H_{fusión}$  (J/g), y el grado de cristalinidad  $\chi$ .

Tabla 12 a). Resultados del primero calentamiento

Material	$T_{m,onset}$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_{fusión}$ (J/g)	$\chi_{fusión}$ (%)
<b>1<sup>er</sup> calentamiento</b>				
<b>EVOH-44 0X</b>	154,6	160,9	84,3	53,4
<b>EVOH-44 3X</b>	153,2	159,9	69,3	43,9
<b>EVOH-44 0.5%</b>	152,0	159,8	71,9	45,8
<b>EVOH-44 1%</b>	149,7	160,6	69,0	44,1
<b>EVOH-44 2.5%</b>	152,2	160,6	76,9	49,7



*Tabla 12 b). Resultados del segundo calentamiento*

	$T_{m,onset}$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_{fusión}$ (J/g)	$X_{fusión}$ (%)
<b>2º calentamiento</b>				
<b>EVOH-44 0X</b>	157,0	162,7	75,9	48,1
<b>EVOH-44 3X</b>	156,5	162,0	62,3	39,5
<b>EVOH-44 0.5%</b>	156,8	163,0	62,1	39,6
<b>EVOH-44 1%</b>	156,3	162,9	70,6	45,1
<b>EVOH-44 2.5%</b>	156,3	163,0	70,1	45,3

Se ve que la temperatura de fusión prácticamente no varía con el contenido de arcilla, pero que es mas o menos dos grados mas alta en el segundo calentamiento. Se ve también que la energía necesaria para fundir el material, la  $\Delta H_{fusión}$  (J/g), y el grado de cristalinidad,  $X$ , parecen mas altos en el primer calentamiento. Para evaluar el efecto del proceso de la extrusión calandra en la cristalinidad se hace una comparación de los valores de  $\Delta H_{fusión}$  (J/g) entre los dos calentamientos siguiendo la expresión siguiente

$$D = \frac{\Delta H_{1cal} - \Delta H_{2cal}}{\Delta H_{1cal}} \cdot 100, \quad (19)$$

donde D es la diferencia, en por cientos, de la cristalinidad. Los valores obtenidos están representados en la tabla siguiente.

*Tabla 13. Diferencia de cristalinidad entre el primero y el segundo calentamiento*

<b>Material</b>	<b>D(%)</b>
<b>EVOH-44 0X</b>	10,0
<b>EVOH-44 3X</b>	10,1
<b>EVOH-44 0.5%</b>	13,6
<b>EVOH-44 1%</b>	-2,3
<b>EVOH-44 2.5%</b>	8,8



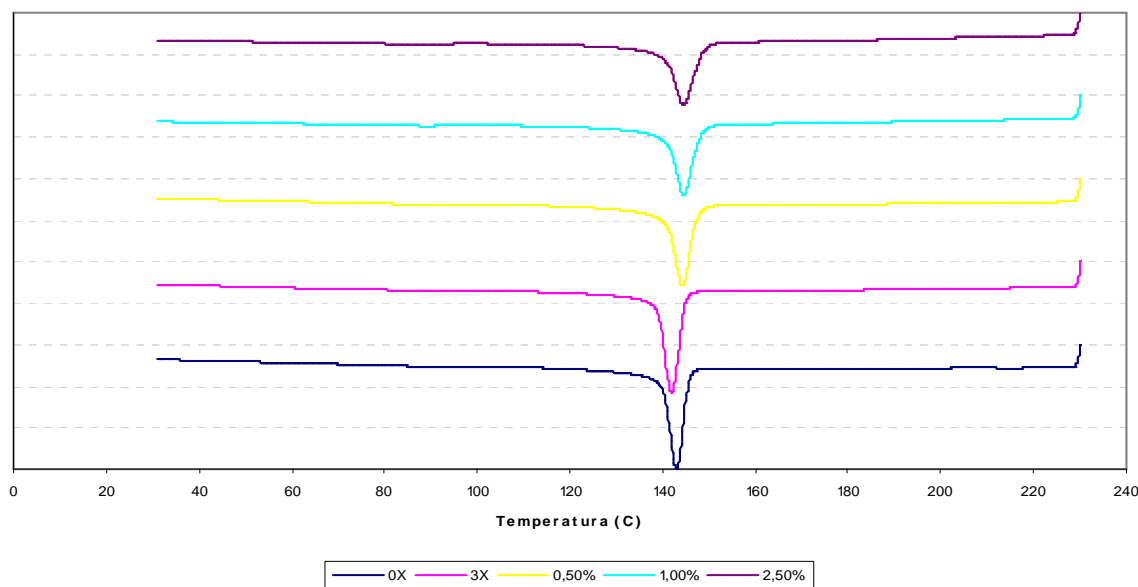


Se constata que la diferencia en cristalinidad entre el primero y el segundo calentamiento es de alrededor el 10% (excepto en el 1% que da un valor raro, y se debería repetir para excluir un posible fallo en el ensayo) y que la cristalinidad es mayor en el primer calentamiento. Parece raro que la cristalinidad, debido al enfriamiento durante el procesado, sea mas grande que la cristalinidad obtenida mediante un enfriamiento lento y controlado pero esta diferencia se podría explicar de la manera siguiente; el material sale del cabezal de la extrusora con una temperatura de 230°C y pasa por unos rodillos que se encuentran a una temperatura de 30°C. Este cambio brusco de temperatura hace que se enfríen rápidamente las superficies del film, y se puede generar una estructura piel-núcleo en el polímero. Como los polímeros son malos conductores, la velocidad de enfriamiento en el centro será mucho mas lento, dejando tiempo al material para cristalizarse, y el promedio de la cristalinidad será mas alta que en un caso de enfriamiento lento, en el que no se forma esta estructura piel-núcleo que impide el flujo de calor.

El valor de la temperatura de la transición vítrea se suele encontrar como un cambio brusco de entalpía en el termograma del segundo calentamiento. Pero como no se puede decir exactamente donde ocurre esto en esta termograma hemos pedido un análisis de DMTA a otro laboratorio de la UPC para poder determinar la  $T_g$  con mejor precisión.

A continuación se considera los termogramas del enfriamiento (figura 39). Aquí se ve claramente que los picos son mas estrechos pero mas altos para los materiales sin arcilla y que a más arcilla, mas bajos pero más anchos serán los picos. Esto significa, igual como a fusión, que hay un mayor dispersión del tamaño de los cristales.





Fi

gura 39. Termograma del enfriamiento

Se observa también un desplazamiento de la  $T_{c, \text{onset}}$  con el aumento del contenido de arcilla. Parece que sea mas fácil empezar la cristalización cuando hay arcilla y que no se necesite enfriar tanto como cuando no hay arcilla. Se supone que la presencia de la arcilla facilita la enucleación y por lo tanto acelera la cristalización. Pero al respecto del grado de cristalización parece que el contenido de arcilla no lo afecta. En la tabla abajo se ve los valores de las temperaturas de cristalización  $T_c$  y  $T_{c, \text{onset}}$ , la energía emitida en la cristalización del material,  $\Delta H_{\text{fusión}}$  (J/g), y el grado de cristalinidad  $\chi$ .

Tabla 14. Los resultados del enfriamiento

Material	$T_{c, \text{onset}}$ (°C)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_{\text{cristalización}}$ (J/g)	$\chi_{\text{cristalización}}$ (%)
Enfriamiento				
EVOH-44 0X	145,7	143,1	-67,0	42,5
EVOH-44 3X	144,9	141,9	-64,6	41,0
EVOH-44 0.5%	147,4	144,2	-64,5	41,1
EVOH-44 1%	148,2	144,5	-67,0	42,8
EVOH-44 2.5%	148,9	144,5	-63,4	41,0



### Transición vítrea

Para determinar la transición vítrea de manera mas precisa que con el DSC se hicieron ensayos de DMTA. Un grafico que representa el ensayo se ve aquí abajo.

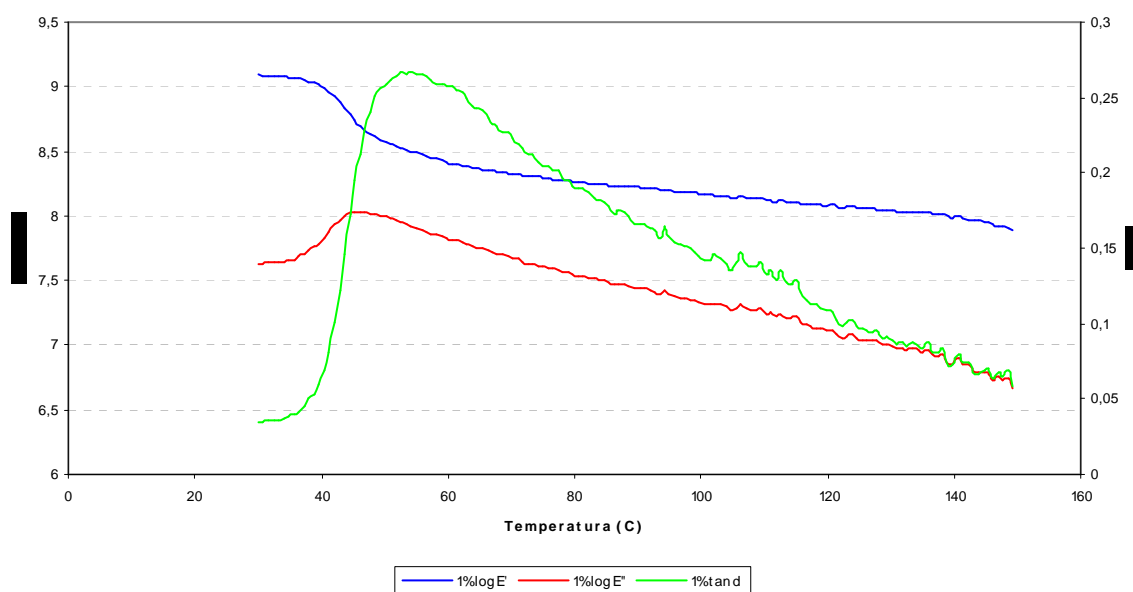


Figura 40. Las curvas representativas los ensayos de DMTA.  $E'$ ,  $E''$  y  $\tan\delta$  en función de la temperatura.

Como valor de  $T_g$  se tomó el punto máximo de la curva verde, la curva que representa  $\tan\delta$  en función de la temperatura. En la tabla abajo se persenta los resultados de los ensayos.

Tabla 15. Los resultados del DMTA.

Material	$T_g$ (°C)
EVOH-44 0X	53,0
EVOH-44 3X	52,5
EVOH-44 0.5%	53,3
EVOH-44 1%	54,2
EVOH-44 2.5%	51,8



Parece que hay una tendencia a aumentar el  $T_g$  con el contenido de arcilla, pero para confirmar esta teoría habrá que repetir a lo menos el ensayo del material con 2,5% de arcilla para examinar si es un fallo del ensayo o una tendencia propia.

## 4.2. PROPIEDADES MECANICAS Y A FRACTURA

### 4.2.1. Tracción

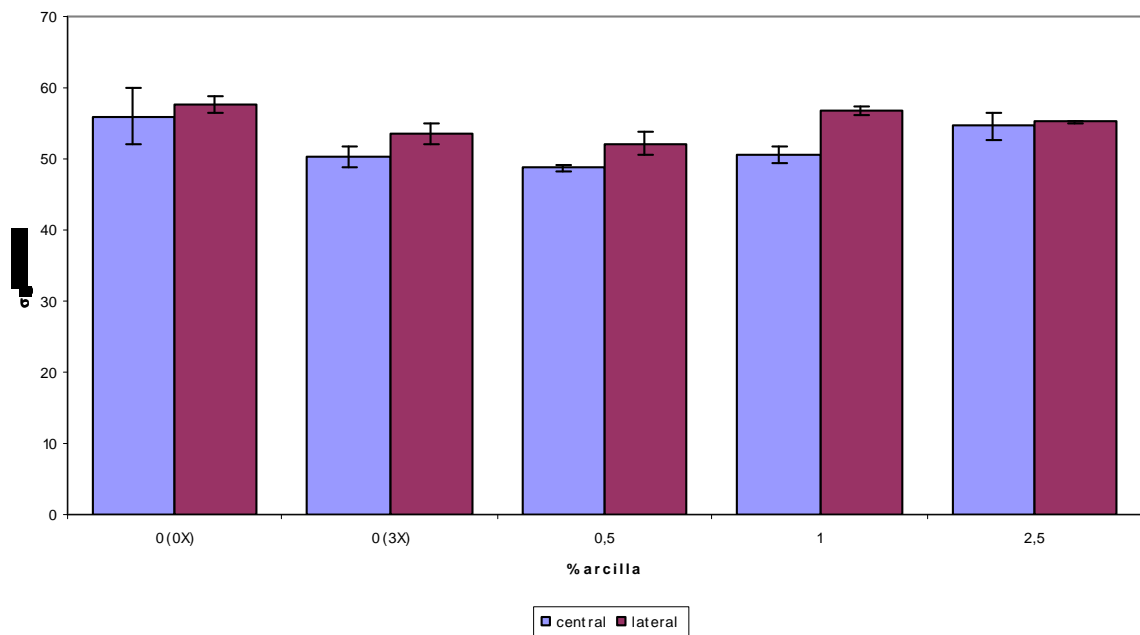
En la tabla siguiente se presentan algunos de los parámetros interesantes en los ensayos de tracción. Se constata que la tensión y la elongación en el punto de cedencia ( $\sigma_y$  y  $\epsilon_y$ ) son muy similares en la parte central y en la parte lateral del film y que parece que ambos disminuyen un poco con el procesamiento del material para acercarse el valor inicial cuanto más arcilla que se añade.

Tabla 16. Los resultados de los ensayos de tracción.

Material		E (MPa)	$\sigma_y$ (Mpa)	$\epsilon_y$ (%)	$\sigma_B$ (Mpa)	$\epsilon_B$ (%)
CENTRAL	EVOH-44 0X	3025 $\pm$ 145	56,0 $\pm$ 3,9	5,5 $\pm$ 1,7	84,8 $\pm$ 2,7	56,2 $\pm$ 5,8
	EVOH-44 3X	2337 $\pm$ 57	50,3 $\pm$ 1,6	4,5 $\pm$ 0,2	52,5 $\pm$ 7,8	197,6 $\pm$ 97,3
	EVOH-44 0.5%	2321 $\pm$ 113	48,7 $\pm$ 0,6	4,2 $\pm$ 0,1	53,3 $\pm$ 5,7	136,5 $\pm$ 30,3
	EVOH-44 1%	2558 $\pm$ 118	50,6 $\pm$ 1,1	4,3 $\pm$ 0,2	60,5 $\pm$ 5,8	150,9 $\pm$ 20,5
	EVOH-44 2.5%	2805 $\pm$ 185	54,6 $\pm$ 1,8	4,6 $\pm$ 0,4	68,0 $\pm$ 4,3	100,6 $\pm$ 18,0
LATERAL	EVOH-44 0X	2988 $\pm$ 43	57,6 $\pm$ 1,3	4,5 $\pm$ 0,4	74,6 $\pm$ 3,2	42,2 $\pm$ 1,7
	EVOH-44 3X	3301 $\pm$ 229	53,4 $\pm$ 1,5	3,9 $\pm$ 0,1	80,2 $\pm$ 3,1	40,7 $\pm$ 4,6
	EVOH-44 0.5%	2657 $\pm$ 75	52,2 $\pm$ 1,6	4,1 $\pm$ 0,4	68,4 $\pm$ 7,8	49,5 $\pm$ 8,3
	EVOH-44 1%	2990 $\pm$ 140	56,8 $\pm$ 0,5	4,0 $\pm$ 0,6	83,2 $\pm$ 4,9	43,2 $\pm$ 7,9
	EVOH-44 2.5%	3046 $\pm$ 220	55,2 $\pm$ 0,1	4,1 $\pm$ 0,2	67,3 $\pm$ 4,7	67,0 $\pm$ 14,3



En la grafica siguiente se representa la tensión de cedencia para los diferentes materiales. Se observa que se trata de cambios muy pequeños pero se ve un disminución de la tensión entre el EVOH-44 0X y el EVOH-44 3X y una tendencia a aumentar el valor cuanto mas arcilla que se añade.



*Figura 41. Representación de la tensión de fluencia en función del contenido de arcilla.*

Concerniente al modulo hay otros estudios que han comprobado que el modulo aumenta cuando se añade arcilla al polímero y mas arcilla que se añade mas aumenta el modulo. [15] En nuestro caso parece que hay la misma tendencia de disminución del modulo entre el EVOH-44 0X y el EVOH-44 3x que se notaba en la tensión de cadencia pero que con la incorporación de la arcilla aumenta el valor del modulo. Estos resultados demuestran que hay algún tipo de degradación del material debido al procesado. Como se ve en la figura siguiente el hecho de añadir arcilla contrarresta la disminución debido a la degradación y con un contenido de 2,5% de arcilla llegamos casi a recuperar el valor inicial.



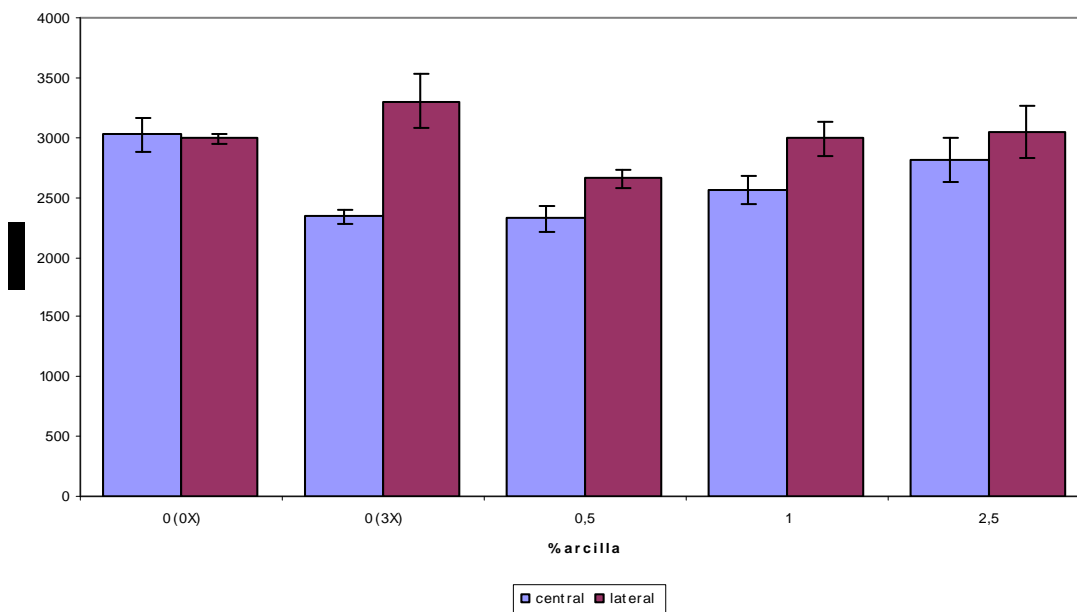


Figura 42. Representación del modulo en función del contenido de arcilla.

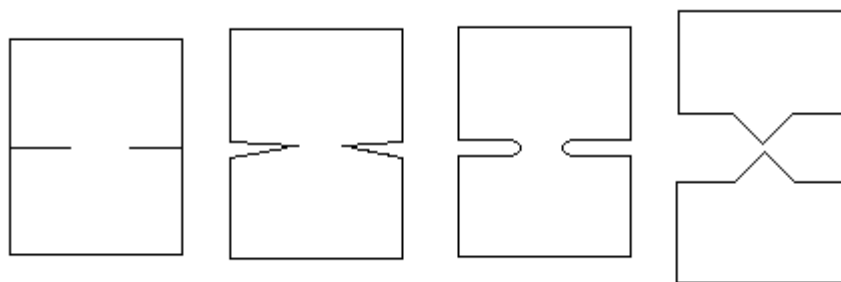
Se observa que el valor del modulo para el EVOH-44 3X lateral no cuadra en la teoría, pero se piensa que este valor anormal se debe a variaciones de la calidad del film mas bien que otra cosa. Se sabe que el método de procesamiento de extrusión calandra no es un método perfecto, y que se preparan films con defectos en el borde, pero en preparando films con poca anchura no hay la posibilidad de cortar los laterales como se suele hacer en la industria. Por eso, hay que ser crítico a los resultados de los ensayos efectuados con probetas cortadas en los laterales, sobre todo con el EVOH-44 3X, que ya se sospecha que sufre de una degradación del material debido a la extrusión doble husillo.

De los valores que corresponden a la rotura del material ( $\sigma_B$  y  $\epsilon_B$ ) es más difícil de sacar información. Estos valores son más dependientes de la calidad del film y de variaciones del espesor de éste mismo. La elongación a rotura es más elevada en la parte central del film. Esto se podría explicar mediante la teoría de antes que en la parte lateral hay efectos de borde que se tienen que tomar en cuenta.

#### 4.2.2. Caracterización a la fractura

En la figura abajo se presenta la evaluación del ensayo. Primero se forma un “cuello” y el material en la zona plástica alrededor del ligamiento se estira hasta que el material no aguanta más. Cuando alcanza el valor crítico empieza una propagación estable de la grieta hasta la rotura de la probeta. Si las probetas están bien hechas y entalladas con precisión, la probeta se rompe exactamente en el medio.





*Figura 43. Esquema de la desarrollo de la farctura en el ensayo de EFW.*

### Examinación visual

Antes de empezar los análisis de los resultados del EWF se hace un examinación visual de las probetas ensayadas. Se observa un emblanquecimiento en la zona de deformación en las probetas del EVOH-44 3X igual que en las probetas de los films con arcilla tal como se ve en la figura abajo. Este emblanquecimiento no aparece en el film EVOH-44 0X y nos da un razón para creer que hay una degradación del material durante el procesado.



*Figura 44. Foto de la emblanquecimiento. De la izquierda:*

*EVOH-44 0X, EVOH-44 3X y EVOH-44 2,5%*

Se ve también que la forma y el tamaño de la zona de deformación cambia cuando añadimos arcilla. En los films sin arcilla la zona parece mas triangular mientras en los films con arcilla la zona de deformación tiene un aspecto más elíptico. Se observa también que el emblanquecimiento en los films con arcilla aumenta con el contenido en arcilla. Se sospecha que este emblanquecimiento significa un descoherción entre la matriz y la arcilla y para comprobar esta teoria se hace los analisis de SEM, cuyos resultados se encuentra mas adelante.



## Análisis de los resultados

Pasamos al análisis de los resultados. Los ensayos de EWF para un material como el EVOH son muy sensibles a parámetros como la temperatura y la humedad relativa de la muestra. Aunque se ha intentado hacer todos los ensayos bajo las mismas condiciones, pequeñas diferencias en dichos parámetros pueden afectar a los resultados. También puede afectar la calidad del film y la variación de espesor del mismo. Otras influencias sobre los resultados podrían venir de una mala alineación del ligamento, y una entalla mal agudizada durante la preparación de las probetas. Para compensar estos parámetros externos se eliminaron todas las curvas que se cruzaron para quedarnos con solo curvas paralelas, para las cuales la cedencia de los ligamientos ocurre de la misma manera. En un segundo paso se eliminaron las curvas que no cumplían el criterio de Hill modificado. En la figura siguiente se presentan las curvas de los ensayos del EVOH-44 3X

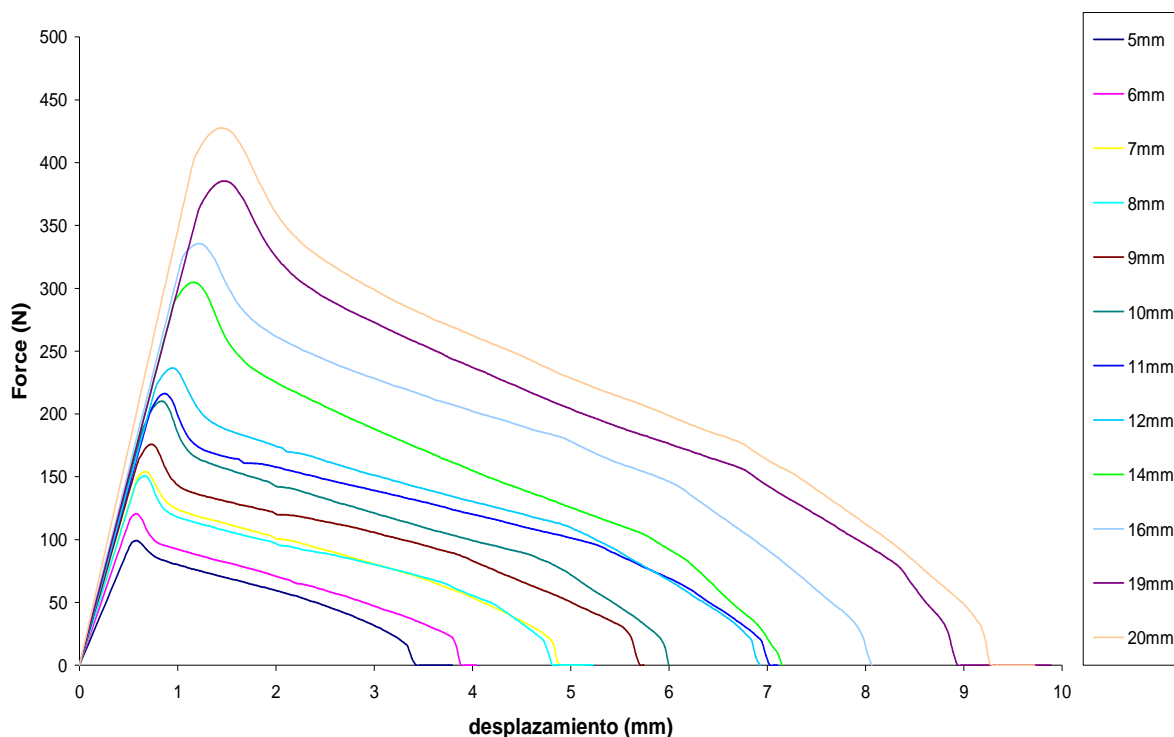


Figura 45. Las curvas del ensayo de EWF para el EVOH-44 1%. Esfuerzo en función de desplazamiento.





Se puede dividir las curvas en diferentes partes. Al principio hay una zona con linealidad entre el esfuerzo y el desplazamiento de las mordazas que corresponde a una deformación elástica, pero a partir de un cierto valor se pierde la linealidad de la fuerza en función del desplazamiento, lo que corresponde al inicio de la deformación plástica. Después del máximo de carga hay una caída de carga importante que corresponde al principio del crecimiento de la grieta. La propagación de la grieta hasta la rotura esta representada por una disminución continúa de la carga.

Comparando las curvas de los materiales diferentes se ve que la caída que corresponde a la iniciación de la grieta es mas marcada para el EVOH-44 3X que para las curvas del EVOH-44 0X. Se observa también que la forma tiene tendencia a "suavizarse" cuanto mas arcilla añadimos. Este fenómeno se explica por el hecho que la caída corresponde a la estricción de la probeta. Mas arcilla que añadimos, menos pueden moverse las cadenas de polímero y menor será la estricción. [33]

En el grafico abajo se ve representado la energía total de fractura en función de la longitud del ligamento. Cuanto más largo es el ligamiento más energía absorbe la probeta durante el ensayo, lo que es muy lógico. Para un ligamiento mas largo se necesita más energía para romperlo.



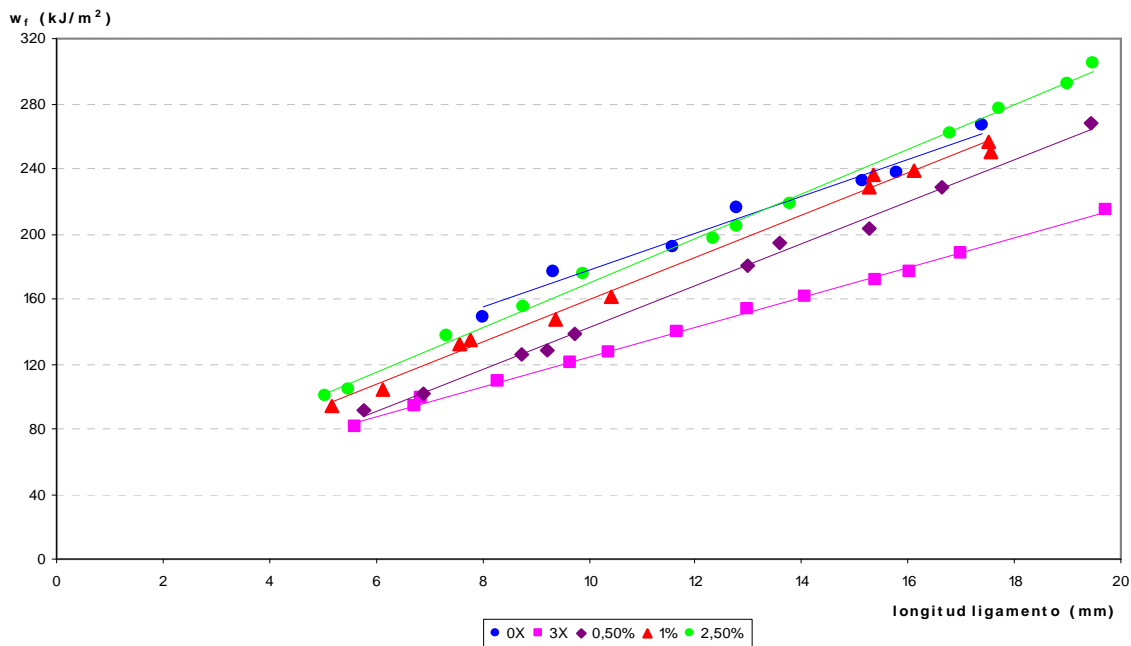


Figura 46. Las rectas de  $w_f$  en función de la longitud del ligamento.

Se da cuenta que para el material 0X han quedado muy pocos valores después de la fase eliminatoria, y que además la regresión lineal no se adapta muy bien a los puntos, por lo tanto que se debe ser crítico a los resultados obtenidos. Las rectas obtenidas se usaron para calcular los parámetros más importantes de la fractura, el trabajo esencial de fractura,  $w_e$  y el trabajo plástico  $w_p$ , listados en la tabla abajo representada. Se observa que el trabajo esencial disminuye con el hecho de ser procesado para después aumentar con el contenido de arcilla.

Tabla 17. Los resultados del EFW.

Material	$w_e$ (J/m²)	$\beta w_p$ (J/m³)
EVOH-44 0X	62,4	11,5
EVOH-44 3X	33,4	9,1
EVOH-44 0.5%	12,5	13,0
EVOH-44 1%	28,4	13,0
EVOH-44 2.5%	31,5	13,8



El comportamiento de fractura de un nanocompuesto depende de muchos factores. No solo hay que tener en cuenta el tamaño y la forma de las partículas incorporadas en la matriz, si no también su distribución y orientación, la fracción de material incorporado, y posibles cambios de la estructura de los polímeros causados por la incorporación del material.

Se recuerda que se utiliza una arcilla de tipo montmorillonita con el objetivo de obtener una buena intercalación de la arcilla y por lo tanto aumentar la superficie de contacto y la posibilidad de interacción entre matriz y la fase rígida. Si no hay esta interacción los aglomerados de arcilla pueden jugar un papel de defectos internos que por un lado provocan concentraciones de esfuerzo y por otro lado disminuyen la superficie resistente al esfuerzo. [17]

Las materiales que presentan intercalación pueden dificultar la propagación de la grieta, y para crear las superficies de fractura se necesitara más energía. Pero si no hay intercalación, los aglomerados de arcilla presentes en el plástico no refuerzan la matriz, sin embargo aceleran el proceso de propagación de la grieta, lo que explica una disminución del trabajo necesario para formar las superficies de fractura.

En esto caso se ve que el hecho de aumentar el contenido de arcilla aumenta el  $w_e$ , lo que siguiendo la teoría de antes indica que la arcilla en los films interactúa con el matriz y dificulta la propagación de las grietas. Más arcilla significa más superficie de contacto y más interacción. Si se compara los films sin arcilla con los films con arcilla se nota que cuando añadimos arcilla el  $w_e$  disminuye con respecto al  $w_e$  de los films sin arcilla. Esto implicaría que añadiendo arcilla al material, facilitamos la propagación de la grieta. Este resultado es contrario a lo que se explicaba antes y resulta difícil de explicar con la teoría empleada.



Hay que buscar otra explicación a esta tendencia. Es cierto que hay una cierta degradación del material debido al procesado. Aparece por ejemplo un enblanquecimiento en las probetas del EVOH-44 3X que no aparece en el EVOH-44 0X. La degradación no solo se muestra en el EVOH-44 3X, si no también en los films con arcilla, ya que estos materiales también fueron pasados varias veces por la extrusora. Además es posible que la disminución de la fluidez con el aumento del contenido en arcilla también contribuya a la degradación del material. Esta disminución de la fluidez se expresa como un aumento de la cizalla y la presión dentro de la extrusora lo que puede afectar negativamente al material.

Exciste entonces por lo menos tres procesos competitivos que determinan el comportamiento de fractura del material; la degradación debida al hecho de pasar el material varias veces por la extrusora, la degradación debida a la incorporación de arcilla y la posible interacción matriz-arcilla.

Entre el EVOH-44 0X y el EVOH-44 3X se ha degradado el material y el hecho de añadir arcilla lo degrada aun más. Al mismo tiempo se mejora la interacción entre la matriz y la arcilla cuanto más arcilla añadimos y esto contrarresta el efecto de la degradación y se recupera un poco de la valor inicial.

Respecto al  $\beta w_p$  no se puede concluir mucho. Parece que el trabajo plástico no varía mucho en añadiendo arcilla, pero nos acordamos de la examinación visual donde se vió una diferencia en tamaño de la zona deformada lo que implica variaciones del trabajo plástico. No se ha conseguido de calcular el factor de forma  $\beta$ , por que es muy difícil de determinar la forma de la zona deformada y por lo tanto no se puede comparar los resultados entre ellos ya que se saba que la zona de deformación es distinta en los materiales diferentes.



### 4.2.3. Estudio fractografico

Para comprobar que las teorías antes mencionadas se hace un estudio fractografico. Abajo siguen algunas fotos de la zona de la fractura tomado con el microscopio electrónico de barrido. Primero se examina la superficie de la fractura en una zona cerca de la entalla. Aquí se ve claramente que la estricción del material hace que el espesor en la zona de deformación disminuye. Se puede también constatar que los materiales sin arcilla se estiran mas y que cuando mas arcilla que se añade menor sea el cambio de espesor.

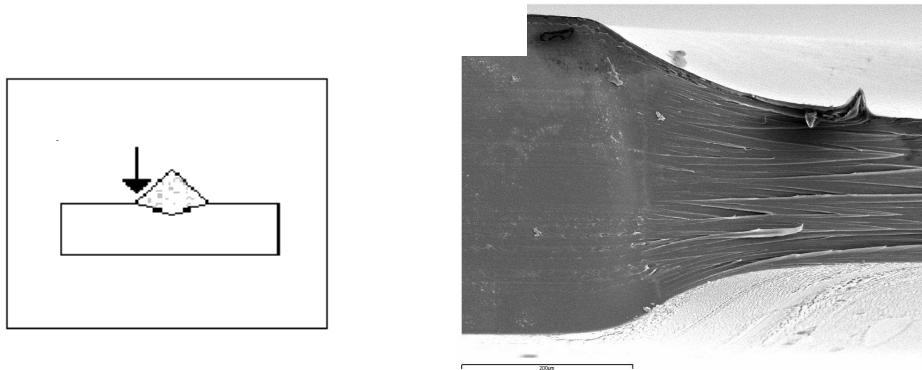
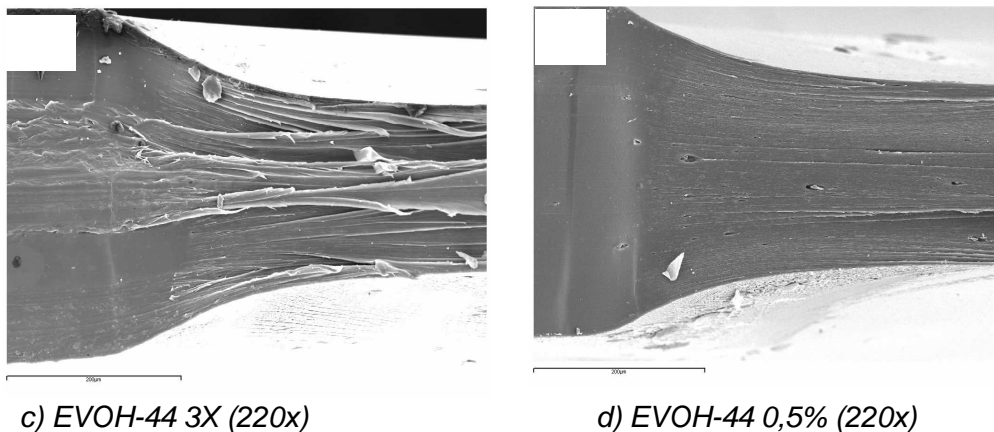


Figura 47. a) esquema de la probeta. B) EVOH-44 0X (220x)



c) EVOH-44 3X (220x)

d) EVOH-44 0,5% (220x)



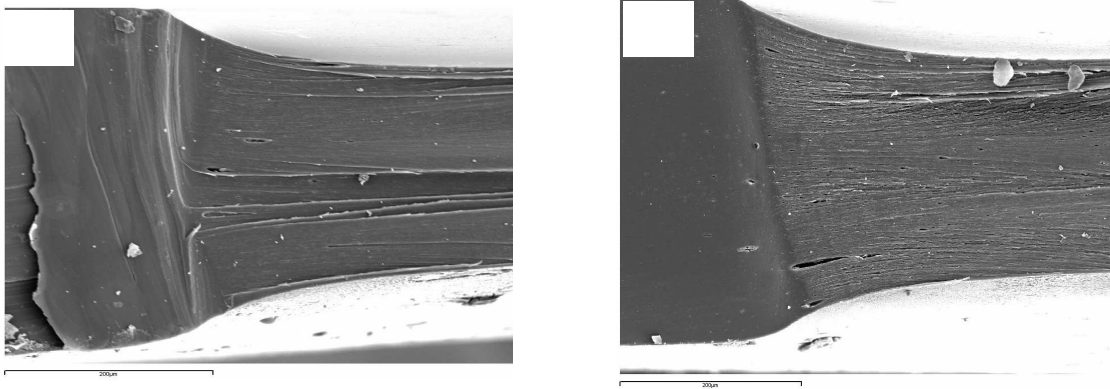


Figura 47. e) EVOH-44 1% (220x)

f) EVOH-44 2,5% (220x)

Se observa también que las superficies de las fracturas tienen aspectos distintos en los diferentes materiales. La superficie del EVOH-44 0X tiene un aspecto poco fibroso, esta rugosidad se ve mas claro en el EVOH-44 3X mientras los materiales con arcilla tienen una superficie mas lisa. La rugosidad en los materiles sin arcilla indica que las cadenas de polímero se deforman antes de romperse mientras en el caso los materiales con arcilla, los paticulas de arcilla impiden el movimiento y por lo tanto se obtiene una superfice mas lisa.

En la foto d), del EVOH-44 0,5% aparecen cavidades en la matriz, y en la foto e) y f) se ve como la concentración y el tamaño de las cavidades aumenta con el contenido de arcilla en el material.

Con el objetivo de saber lo que ocurre dentro del material se hace un corte como se muestra en la esquema abajo y se puede ahora ver lo que ha pasado dentro del material, cerca del límite entre la zona de deformación y la zona no afectada del ensayo.

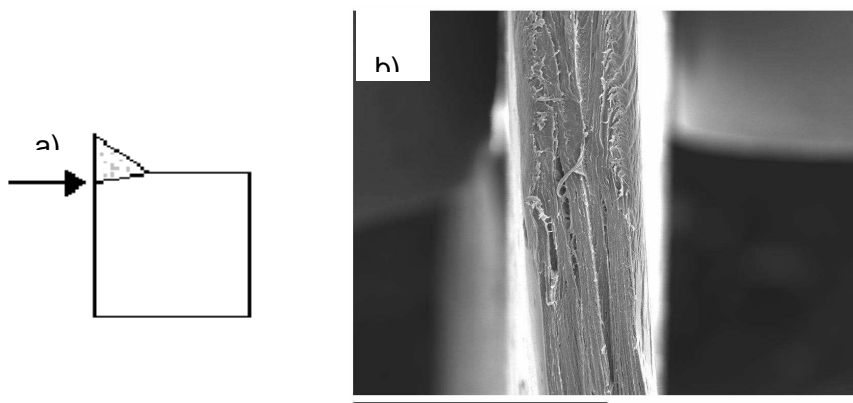


Figura 48. a) Esquema del corte b) Foto de EVOH-44 2,5% (70x)



En la foto b) se ve que aparecen cavidades en el limite de la zona de deformación, un limite que se define como un cambio de la espesor del film.

En la figura 49 se ve fotos de la misma zona que antes per con otro aumento.

Se observa que la superficie del EVOH-44 0X es mas lisa, y que no hay cavidades dentro del matriz. De la foto b) hasta la foto d) aumenta el contenido de arcilla en el material y con esta aumentación de partículas rígidas en el material aumenta la concentración y el tamaño de las cavidades. A nivel macroscópico las cavidades corresponden a los puntitos que se observa en la examinación visual de la probeta. El hecho que hay mas cavitación cuando mas arcilla ponemos corresponde bién a los resultados obtenidos por los ensayos de EWF. Para crear cavidades se neccesita energía para separar la matriz de la fase rigida y el material absorbe por lo tanto energía. Mas cavidades que hay implica mas energía absorbada durante del ensayo.

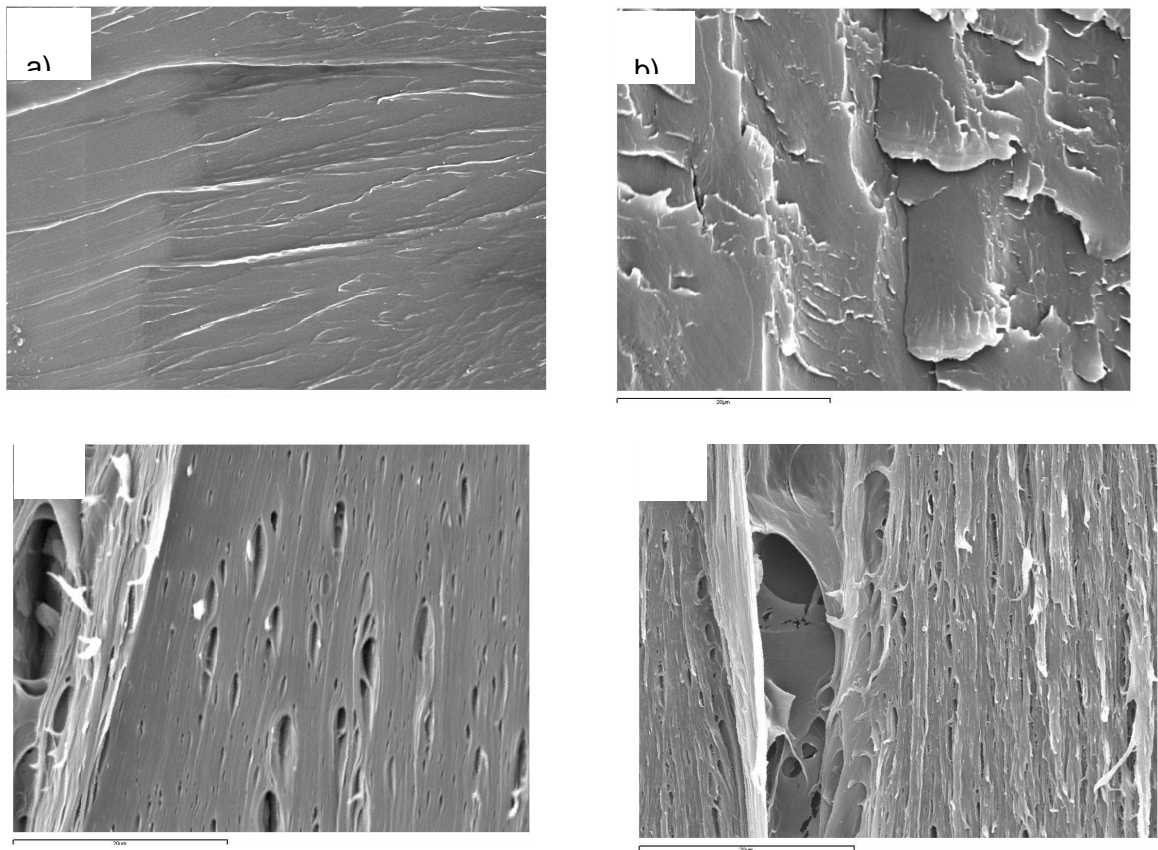


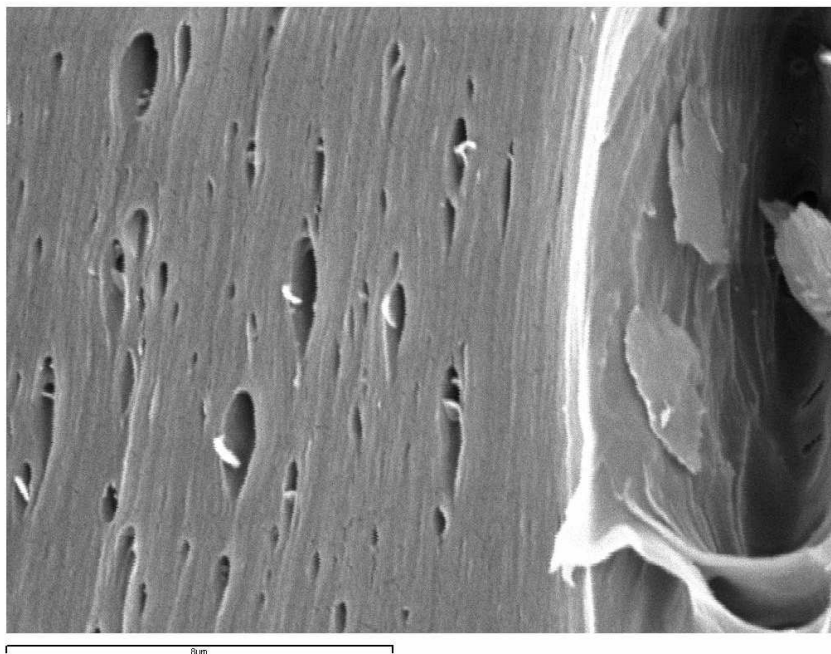
Figura 49. Fotos de la zona de deformación. (2500x)

a) EVOH-44 0X b) EVOH-44 0,5 c) EVOH-44 1% d) EVOH-44 2,5%





Para determinar el origen de las cavidades se hizo una ampliación de la foto de los cavidades en el EVOH-44 1%. En la foto se ven las partículas de arcilla dentro de las cavidades por lo tanto se puede concluir que estos mismos son el origen de las cavidades.



*Figura 50. Foto de la zona de deformación del EVOH-44 1% (7000x)*





## 5. Conclusiones

Se ha conseguido de preparar tres mezclas diferentes mediante extrusión doble husillo con los porcentajes reales tal como se ven en la tabla siguiente.

*Tabla 18. Los porcentajes reales de arcilla en las mezclas obtenidas.*

Material	% real
EVOH-44 2,5%	2,0
EVOH-44 1,0%	0,8
EVOH-44 0,5%	0,6

De estas três mezclas se ha preparado films mediante extrusión calandra. Además se ha preparado films de granza directamente del fabricante y de granza procesado tres veces en la extrusora doble husillo, con el objetivo de poder determinar el efecto del procesado y del contenido de arsilla en los propiedades del film. Todos los films tenían un espesor comprimido entre 350 y 450  $\mu\text{m}$ .

Mediante un estudio del Melt flow index, MFI, se ha costatado que la fluidez del material no cambia de manera significativa por culpa del procesado pero que el hecho de añadir arsilla disminuye la fluidez. Parece que el hecho de añadir arcilla no afecta mucho al grado de cristalinidad del polímero pero se ve un aumento de la temperatura de cristalización, debido al hecho que la arcilla facilite la nucleación de los cristales de polímero.

Se nota también que el proceso de calandra influye en la morfología y con eso en las propiedades del material y por lo tanto es un factor importante de tener en cuenta. En concluyendo los estudios mecánicas y a fractura se ve que hay un cierta degradación del material debido a los varios etapas del procesado pero parece que la incorporación de arcilla contrarresta esta degradación y resfuerza el polímero.



## 6. Estudio ambiental

Nos recordamos que durante este proyecto fin de carrera se ha hecho un impacto al medioambiente en utilizando máquinas de alto consumo de energía. En la CCP se ha desarrollado un método para calcular el impacto ambiental del proyecto en función de horas que se ha usado las máquinas. Se mide el consumo eléctrico junto con la cantidad de agua utilizada para diferentes procesos de enfriamiento. Los gastos de energía estimados se presentan en la tabla siguiente

*Tabla 19. Representación del consumo de energía estimado.*

Sección	Material	Maquina	Horas	Potencia kW	Consumo kWh
Extrusión	EVOH-44	COLLIN Knetter 25X24D	8	15	120
Extrusión	EVOH-44	Piovan deshum.	8	8,8	70,4
Extrusión	EVOH-44	Circuit de refrigeración	8	7,9	63,2
Extrusión	EVOH-44	Extrusora E-20	8	7	56
Extrusión	EVOH-44	Extrusora E-16	8	6,3	50,4
Extrusión	EVOH-44	Calandra	8	0,5	4
Extrusión	EVOH-44	Calefacción unida extrusoras	8	3	24
Inyección	EVOH-44	estufa	200	6	1200
Inyección	EVOH-44	mufla	25	3	75
Ensayos	EVOH-44	DSC*	40	10	400
Ensayos	EVOH-44	Maquina de traccion* (ensayos de EWF incluidos)	20	7	140
Oficina	EVOH-44	ordenador	800	6,2	4960
Oficina	EVOH-44	fluorescente	3200	0,058	185,6

\*valores de potencia estimados (no salen en la lista)



En el proyecto se ha usado agua para enfriar el polímero después de la extrusión doble husillo. El resultado de un cálculo de la cantidad de agua que se ha usado se presenta en la tabla siguiente.

*Tabla 20. La cantidad de agua consumido durante el proyecto*

Sección	Material	Maquina	Horas	Caudal m <sup>3</sup> /h	Consumo m <sup>3</sup>
Extrusión	EVOH-44	Bañera de extrusión	8	0,3	2,4

Hacemos también un cálculo del número de Megajoules que se ha necesitado para llegar hasta el CCP cada día. Se supone que andando a pie se gasta 0,16 MJ por kilómetro y que cada megajoule corresponde a un litro de gasolina. Sabiendo que un litro de gasolina genera 0,88 kg CO<sub>2</sub> se puede hacer la conversión y saber cuánto CO<sub>2</sub> que se ha generado andando.

*Tabla. La cantidad de CO<sub>2</sub> generado por el transporte hasta CCP durante el tiempo del proyecto.*

Medio de Transporte	Km	MJ/Km	MJ	Equivalencia en gasolina	Kg CO <sub>2</sub>
A pie	200	0,16	32	0,8 l	0,704

Además que la generación de CO<sub>2</sub> hay que tomar en cuenta el gasto de material. En la tabla siguiente se representa el consumo total durante el proyecto.



Tabla 21. Representación del consumo total durante el proyecto.

Aspecto ambiental	Unidades	Cantidad	kg CO <sup>2</sup>	Hectàreas
CONSUMO ELÈCTRICO teorico	Kwh	7349	1940	0,42
CONSUM ELÈCTRICO*	Kwh	2939	776	0,17
AGUA	m <sup>3</sup>	2,4	-----	-----
MOBILIDAD	MJ	32	0,70	0,0
RESIDUS	kg	0,1	-----	-----
PLÀSTIC	kg	15	-----	-----
TOTAL ESTIMADO			2717	0,6

\* se supone que el consumo eléctrico real es 0,4 veces de la consumo teórico por que las maquinas no trabajan en su potencia máxima todo el tiempo.

Se constata que para reabsorbar todo el CO<sub>2</sub> que se ha generado en forma de consumo eléctrico (1KwH= 0,264 kg de CO<sub>2</sub>) durante los 5 meses que ha durado el proyecto habrá que plantear 0,6 hectàreas de bosque (Un hectàrea de bosque absorba 4,58 Tonnes de CO<sub>2</sub> al año).

Notable es que el CCP recicla la mayoría del material usado durante el proyecto y por lo tanto se intenta de disminuir la contribución a la contaminación del medio ambiente.



## Agradecimientos

Mis sinceros agradecimientos a:

Maria Lluïsa MasPOCH, la directora de este proyecto, por sus buenos consejos y explicaciones pedagógicas pero sobre todo por su tiempo y su grande paciencia.

Dr. Antonio Martinez por darme la oportunidad de realizar este proyecto de fin de carrera en el Centra Catalá del Plastic con la posibilidad de disponer todos los equipos del centre.

Vera por su grande ayuda y paciencia ilimitada.

Xavier Fernàndez Francos del laboratorio termodinámico del ETSEIB en Barcelona para su ayuda y dedicación en los análisis de DMTA.

Edgar y Galdric por el buen ambiente del equipo.

Todos los demás CCP para hacer mi estancia aqui memorable!



## Bibliografia

- [1] M.L MasPOCH *Curso de tecnologia de plasticos y composites*, UPC 2006
- [2] Centro Español de plásticos- Estudio del sector 2005  
(<http://www.cep-inform.es/esp/publicaciones/estudiosector.asp>)
- [3] Plastics Europa ([www.plasticseuropa.org](http://www.plasticseuropa.org))
- [4] Francis, Frederick J *Wiley Encyclopaedia of Food Science and Technology (2nd Edition) Volumes 1-4 Edited* , John Wiley & Sons 1999.
- [5] *Modern plastics Encyclopedia & Handbook*, McGraw-Hill Inc 1994
- [6] Selke, Culter, Hernandez *Plastics Packaging*, Carl Hansen Verlag 2004.
- [7] H.BOITEL, *Desarrollo de nanocompuestos a base de EVOH con arcilla*, Proyecto Final de Carrera, UPC 2006
- [8] Soarnol Data ([www.soarnol.com](http://www.soarnol.com))
- [9] M.PONÇOT, *Caracterización térmica y mecánica del EVOH puro procesado por extrusión*, Proyecto Final de Carrera, UPC 2006
- [10] M. Boggio *Proyecto Final de Carrera*, UPC 2006
- [11] M.L MasPOCH *Curso de tecnologia de plasticos y composites*, UPC 2006
- [12] J Brandrup, Edmund H Immergut, Eric A Grulke, Akihiro Abe, Daniel R Bloch *Polymer Handbook (4th Edition)*, John Wiley & Sons
- [13] J Brydson *Plastics Materials (7th Edition)*, Elsevier 1999
- [14] A. Lòpez-Rubio, P. Hernàndez-Muñoz, E. Gimenez, T. Yamamoto, R. Gavara, J.M. Lagaròn, *Gas Barrier Changes and Morphological Alterations Induced by Retorting in Ethylene Vinyl Alcohol-Based Food Packaging Structures*
- [15] *McGraw-Hill Dictionary of Scientific and Technical Terms*, McGraw-Hill Companies INC 2003
- [16] Suprakas Sinha Ray\*, Masami Okamoto *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing*, science direct 2003
- [17] Southern clay products ([www.scprod.com](http://www.scprod.com))
- [18] T.J. Pinnavaia, G.W. Beall *Polymer-clay nanocomposites*, John Wiley & Sons Ltd 2000
- [19] O. Santana *Curso de tecnologia de plasticos y composites*, UPC 2006
- [20] O. Santana, M. L. MasPOCH *practica del curso plasticos y composites*, ETSEIB 2006
- [21] A. Ram *Fundamentals of Polymer Engineering* , Springer Verlag 1997
- [22] RJ Crawford *Plastics Engineering (3rd Edition)* ,Elsevier 1998



- [23] Dominick Rosato *Plastics Processing Data Handbook (2nd Edition)*, Springer Verlag.
- [24] Myer, Kutz *Handbook of Materials Selection*, John Wiley & Sons 2002
- [25] ([www.polymercentre.org.uk](http://www.polymercentre.org.uk))
- [26] ([home.pusan.ac.kr](http://home.pusan.ac.kr))
- [27] (<http://www.anasys.co.uk/library/dma1.htm>)
- [28] Gere and Timoshenko *Mechanics of materials third SI edition*, Chapman& Hall 1991  
(<http://cabierta.uchile.cl/revista/25/articulos/pdf/edu4.pdf>)
- [29] D.R. Moore, A.Pavan, J.G. Williams *Fracture mechanics testing methods for polymers adhesives and composites*, Elsevier science ltd 2001
- [30] ([www.criba.edu.ar/cribabb/servicios/secegrin/microscopia/apunte\\_col.htm](http://www.criba.edu.ar/cribabb/servicios/secegrin/microscopia/apunte_col.htm))
- [31] Thomas L. Hayes *Scanning electron microscope*, in AccessScience@McGraw-Hill 2002 (<http://www.accessscience.com>, DOI 10.1036/1097-8542.604400)
- [32] A.R Clarke, C.N Eberhart *Microscopy Techniques for Materials Science*, Woodhead Publishing 2002
- [33] D.Ferrer Balas, *Aplicación del metodo de trabajo esencial de fractura al estudio de films de polipropileno y de copolimeros propileno-etileno en bloque*, Tesis Doctoral, (2001)







